

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE
CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

149. BAND

DRITTES HEFT

MIT 8 ABBILDUNGEN IM TEXT



SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1956

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius Fresenius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die „Zeitschrift für analytische Chemie“ erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen“ selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie“ enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

**Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.**

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

J. F. Bergmann

München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40535

Springer-Verlag

Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 27901
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

Band 149

Inhaltsverzeichnis

Heft 3

Originalabhandlungen

Seite

Wehber, P. , Chelatometrie. IV. Das Zersetzungsprodukt von BINDSCHEDLERS Grün als Redoxindicator. 1. Komplexometrische Bestimmung von Eisen(III)-salz	161
Tišler, M. , 4-Phenylthiosemicarbazid als Reagens zur Charakterisierung von Aldehyden und Ketonen. Mit 1 Textabbildung	164
Hahn, F. L. , und R. Luckhaus , Ein vorzügliches Reagens zur colorimetrischen Bestimmung von Phosphat und Arsenat	172
Freier, R. , und G. Resch , Spektralphotometrische Bestimmung kleiner Hydrazinkonzentrationen im Wasser. Mit 2 Textabbildungen	177
Sastri, M. N. , und Ch. Kalidas , Rapid Volumetric Method for the Estimation of Iron in Presence of Interfering Ions	181
Flaschka, H. , und R. Püschel , Die komplexometrische Bestimmung von Zink und Cadmium in Anwesenheit größerer Mengen von Eisen	185
Oelschläger, W. , Flammenphotometrische Bestimmung von Kalium und Natrium in Heu und anderen pflanzlichen Substanzen. Mit 1 Textabbildung	190

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Warenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Chelatometrie. IV*

Das Zersetzungsprodukt von BINDSCHEDLERS Grün als Redoxindicator

1. Komplexometrische Bestimmung von Eisen(III)-salz

Von

PETER WEHBER

(Eingegangen am 19. September 1955)

Titriert man bei pH 2 bis 3,5 Eisen(III)-Ionen mit Äthylendiamintetraessigsäure (EDTA), so fällt im Äquivalenzpunkt das Redoxpotential stark ab. Der Potentialsprung kann elektrochemisch oder mit einem Redoxindicator festgestellt werden. Über diese chelatometrische Redox-titration berichteten PRIBIL, KOUDELA u. MATYSKA⁵ sowie FLASCHKA². Die Verwendung von Variaminblau B-Base als Redoxindicator² wird von SCHWARZENBACH⁶, PRIBIL⁴ und WEHBER⁹ diskutiert. Soll eine irreversible Indicatoroxydation bei der Mikrobestimmung des Eisens sicher vermieden werden, so setzt man Variaminblau B-Base erst gegen Titrationsende zu⁹. Höhere Eisenkonzentrationen lassen sich nach PRIBIL^{3, 4} leider nicht befriedigend erfassen. Aus diesem Grunde suchte ich für diesen Bereich einen brauchbaren Redoxindicator.

Im Zersetzungsprodukt von BINDSCHEDLERS Grün wurde ein sehr brauchbarer Redoxindicator gefunden. BINDSCHEDLERS Grün besitzt nach SCHWARZENBACH u. MICHAELIS⁷ im pH-Bereich von 2—3,5 ein Redoxpotential von $E_0 =$ etwa + 0,55 bis + 0,45 V. Dieses ist also hier um 50—60 Millivolt unedler als das der Variaminblau B-Base. Titrationsversuche zeigten, daß sich das dunkelbraune Zersetzungsprodukt von BINDSCHEDLERS Grün für die Bestimmung von Eisen(III)-salzlösungen mit EDTA gut eignet. Dieses Zersetzungsprodukt bildet sich aus dem grünen Zinkdoppelsalz beim längeren Stehen während einiger Monate am Licht, wobei die Zersetzungsgeschwindigkeit wahrscheinlich durch eine leichte Temperaturerhöhung (30—40° C) beschleunigt wird. Der Indicator ist in fester Verdünnung mit Natriumchlorid haltbar und dann brauchbar, wenn er sich in Wasser nicht mehr mit grüner, sondern nur noch mit schwach bräunlicher Farbe löst. Oxydationsmittel, wie z. B. Eisen(III)-chlorid bei pH 2, färben den Indicator intensiv blaugrün. Diese Farbe ist von der Acidität abhängig und schlägt oberhalb pH 3,4 nach SCHWARZENBACH, MOHLER u. SORGE⁸ nach Grün um. Der Farb-

* Frühere Mitteilungen dieser Reihe: I. P. WEHBER⁹. II. Mikrochim. Acta, im Druck. III. Metall, demnächst.

umschlag des Redoxindicators ist reversibel. Versuche, das Zersetzungsprodukt von BINDSCHEDLERS Grün durch die Leukobase, das 4,4'-Bis-dimethylamino-diphenylamin zu ersetzen, ergaben weniger gute Resultate. Bei Verwendung des üblichen Zinkdoppelsalzes von BINDSCHEDLERS Grün und stöchiometrischem Titer der Maßlösung ist zu beachten, daß die Zink-Ionen oberhalb pH 3,5 durch EDTA erfaßt werden. Der Farbumschlag wird am Ende der Eisentitration durch das kräftige Gelb des Eisen-EDTA-Komplexes nicht beeinträchtigt. Mischt man Safranin *T* als Rotkomponente zu, so ist der Farbwechsel noch kontrastreicher.

Reagentien

1. Etwa 0,1 m Äthylendiamintetraessigsäure: Man löst 29,225 g EDTA (Trilon BS) unter Zusatz von etwa 8 g Natriumhydroxyd in wenig Wasser, füllt mit Amberlite-Wasser zu 1 Liter auf und filtriert in eine Polyäthylenflasche. Die Lösung hat den pH -Wert 5; sie enthält das Dinatriumsalz der EDTA.

Das sehr reine technische Trilon BS der BASF eignet sich vorzüglich zur Herstellung der Maßlösung. Trilon B, das Tetranatriumsalz der Säure, ist hierfür aus hier nicht zu diskutierenden Gründen weniger geeignet.

2. 0,1 m Eisen(III)-chloridlösung: Nach 2 Std Trocknen bei $110^{\circ}C$ werden 7,985 g Eisenoxyd nach BRANDT, Fe_2O_3 , in Salzsäure (1 : 1) heiß gelöst. Man dampft etwa auf ein Drittel des ursprünglichen Volumens ein und gibt zur Lösung soviel Natronlauge zu, daß ein Niederschlag eben vermieden wird. Die mit destilliertem Wasser auf 1 l aufgefüllte Lösung hat den pH -Wert 1,5.

3. Pufferlösung: 50 g Natriumacetat, $CH_3COONa + 3 H_2O$, und 37,5 g Monochloressigsäure, $ClCH_2COOH$, werden in 500 ml Wasser gelöst*.

4. Mischindicator**: 1 g dunkelbraunes Zersetzungsprodukt von BINDSCHEDLERS Grün (s. oben) wird mit 0,1 g Safranin *T* und 100 g Natriumchlorid fein zerrieben. — Für Titrationsen bei künstlichem Licht hat sich ein Zusatz von 0,3 g Safranin *T* bewährt.

5. Natriumacetatlösung: 10%ige wäßrige Lösung von $CH_3COONa + 3 H_2O$.

6. Amberlite-Wasser: Einfach destilliertes Wasser wird mit dem „Mischbett“-Ionenaustauscherharz Amberlite MB 3 (Rohm & Haas, USA) einige Minuten geschüttelt und filtriert.

Arbeitsvorschrift

Ungefähr 50 ml der sauren Eisen(III)-chloridlösung werden im 200 ml-Erlenmeyerkolben mit Natronlauge auf pH 1,5—2 gebracht. Man setzt etwa 80 mg Mischindicator und 10 ml Pufferlösung zu und titriert bei Zimmertemperatur (16 — $30^{\circ}C$) mit 0,1 m EDTA-Lösung. Gegen Titrationsende wird die Lösung grün. Der Farbumschlag erfolgt nach Orangerot bzw. Gelborange. Der Endpunkt ist tropfenweise zu erreichen. Da der Indicatorumschlag geringfügig rückläufig sein kann, läßt man 1—2 min stehen und titriert gegebenenfalls nochmals aus. Bei größeren Eisenmengen ist vor dem Endpunkt eine pH -Kontrolle durch Tüpfeln gegen pH -Papier erforderlich. Ein abgesunkener pH -Wert wird durch Zusatz von Natriumacetatlösung auf pH 3 gebracht. Die günstigste Arbeitsmöglichkeit liegt im Bereich pH 2,5—3,5.

* Nach in der BASF durchgeführten Messungen beträgt der pH -Wert 3,56.

** BINDSCHEDLERS Grün (Schultz-Lehmann, Farbstofftabellen, 7. Aufl., Nr. 938) wurde nach der Methode von H. WIELAND¹⁰ hergestellt.

Die Bildungsgeschwindigkeit von EDTA-Komplexen mit 3-wertigen Metall-Ionen ist in der Regel kleiner als die mit 2-wertigen Kationen. Es ist daher üblich, Eisen(III)-Ionen im p_H -Bereich von 2 bis 3 bei 50° C zu titrieren. Überraschenderweise ist hier die Titration bei Zimmertemperatur gut möglich. Die größere Bildungsgeschwindigkeit des Eisen(III)-EDTA-Chelates wird vermutlich durch die anwesenden Acetat-Ionen mit bewirkt. Über die p_H -Abhängigkeit der Bildungsgeschwindigkeit, die für das Eisen(III)-EDTA-Chelat von p_H 2 bis 5 zunimmt, wurde schon von PRIBIL u. Mitarb.⁵ berichtet. Höhere Fremd-Ionenkonzentrationen, wie sie in Lösungen meist vorliegen, stören nicht. So sind 10 g Natriumchlorid oder Ammoniumsulfat ohne Einfluß auf den Indicatorumschlag. Ein 10 ml wesentlich übersteigender Zusatz von Pufferlösung (z. B. 50 ml) sollte vermieden werden. Sehr hohe Acetat-Ionenkonzentrationen verkleinern wegen Bildung von Acetatokomplexen des 3-wertigen Eisens nach BOCK u. HERRMANN¹ das scheinbare Redoxpotential des Eisen(III)/Eisen(II)-Systems und damit den Potentialsprung.

Beleganalysen

Die etwa 0,1 m EDTA-Lösung wurde mit 0,1 m Zinkchloridlösung (aus Zinkoxyd bereitet) gegen Eriochromschwarz *T* eingestellt. Gearbeitet wurde mit 25 ml-Büretten mit 0,05 ml-Teilung. Beleganalysen zeigt Tab. 1. Die Titration eignet sich besonders für Eisenkonzentrationen, die größer als 10 mg Fe/60 ml sind.

Tabelle 1

mg Fe			mg Fe			mg Fe		
gegeben	gefunden	Differenz	gegeben	gefunden	Differenz	gegeben	gefunden	Differenz
5,6	5,8	+ 0,2	27,9	27,9	0,0	75,4	75,4	0,0
5,6	5,7	+ 0,1	44,7	44,6	— 0,1	83,7	84,0	+ 0,3
11,2	11,3	+ 0,1	44,7	44,8	+ 0,1	100,0	100,0	0,0
12,8	13,0	+ 0,2	44,7	44,6	— 0,1	111,8	111,8	0,0
16,7	16,8	+ 0,1	53,0	53,0	0,0	128,3	128,2	— 0,1
20,6	20,7	+ 0,1	55,9	55,7	— 0,2	131,2	131,2	0,0
27,9	28,0	+ 0,1	61,4	61,4	0,0	251,3	251,2	— 0,1

Zusammenfassung

Eisen(III)-Ionen lassen sich auch in größerer Konzentration bei p_H 2,5—3,5 mit Äthylendiamintetraessigsäure (EDTA) gegen das dunkelbraune Zersetzungsprodukt von BINDSCHEDLERS Grün als Redoxindicator titrieren.

Der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik A.G., Ludwigshafen a. Rhein, danke ich für Überlassung von Trilon-Produkten. Weiter gilt mein Dank Herrn Dr. O. SCHMIDT, BASF, für eine interessante Korrespondenz sowie Herrn W. JOHANNSEN, Leiter des Laboratoriums der Metallhütte Mark A.G., für sein entgegenkommendes Interesse.

Literatur

¹ BOCK, R., u. M. HERRMANN: Z. anorg. allg. Chem. **273**, 15 (1953). — ² FLASCHKA, H.: Mikrochim. Acta (Wien) **1954**, 361; vgl. diese Z. **144**, 397 (1955). — ³ PŘIBIL, R.: Collect. czechoslov. chem. Commun. **20**, 162 (1955); vgl. diese Z. **149**, 135 (1956). — ⁴ PŘIBIL, R.: Komplexometrie, S. 34. Chemapol-Broschüre, Prag 1954. — ⁵ PŘIBIL, R., Z. KOUDELA u. B. MATYSKA: Collect. czechoslov. chem. Commun. **16**, 80 (1951); vgl. diese Z. **135**, 360 (1952). — ⁶ SCHWARZENBACH, G.: Die komplexometrische Titration, S. 40. Enke, Stuttgart 1955. — ⁷ SCHWARZENBACH, G., u. L. MICHAELIS: J. Am. chem. Soc. **60**, 1667 (1938). — ⁸ SCHWARZENBACH, G., H. MOHLER u. J. SORGE: Helv. chim. Acta **21**, 1636 (1938). — ⁹ WEHBER, P.: Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 812. — ¹⁰ WIELAND, H.: Ber. deutsch. chem. Ges. **48**, 1086 (1915).

P. WEHBER, Kiel, Lantziusstr. 13.

Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Ljubljana (Jugoslawien)

4-Phenylthiosemicarbazid als Reagens zur Charakterisierung von Aldehyden und Ketonen

Von

M. TIŠLER

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 26. September 1955)

Unter den Verbindungen, die mit Aldehyden und Ketonen unter Abscheidung fester Derivate reagieren und durch die Schmelzpunktsbestimmungen dieser zur Charakterisierung dienen, sind viele Reagentien empfohlen worden. Unter anderen werden viel verwendet Semicarbazid und substituierte Semicarbazide¹³ sowie Thiosemicarbazid^{7, 8, 9, 14}; dennoch waren substituierte Thiosemicarbazide, mit Ausnahme von 4-p-Tolylthiosemicarbazid, mit welchem Derivate einiger Ketone dargestellt wurden³, bis jetzt nicht im Gebrauch. Unter Verwendung von Thiosemicarbazid wurde auch eine quantitative Methode für die Bestimmung von Citral und Aldehyden der Terpenreihe ausgearbeitet¹⁰.

Bei Versuchen mit substituierten Thiosemicarbaziden wurde für die Charakterisierung der Aldehyde und Ketone zuerst 4-Phenylthiosemicarbazid verwendet, denn dieses kann einfach dargestellt werden, reagiert schnell mit Carbonylverbindungen unter Abscheidung gut kristallisierter Derivate und ist als Reagens haltbar.

Einige Derivate des 4-Phenylthiosemicarbazids mit Aldehyden und Ketonen sind schon in der Literatur als Intermediate bei den Synthesen der Thiodiazine und verwandter Verbindungen beschrieben^{1, 2, 5, 12}.

Die Darstellung des 4-Phenylthiosemicarbazids ist denkbar einfach: Die Umsetzung von alkoholischer Lösung des *s*-Diphenylthioharnstoffes mit 50%iger wäßriger Lösung von Hydrazinhydrat führt in etwa 50% Ausbeute zum Reagens⁴. Beim Umkristallisieren aus Äthylalkohol erhält man die Base mit dem Schmp. 140° C.

Die Umsetzung des 4-Phenylthiosemicarbazids mit Carbonylverbindungen erfolgt auf folgende Weise: Zu 0,0025 Mol Aldehyd oder Keton in 7—10 ml 96%igem Äthylalkohol setzt man 0,0025 Mol 4-Phenylthiosemicarbazid und erwärmt ½ Std unter Rückfluß im Wasserbade. Bei einigen Carbonylverbindungen genügt schon eine kürzere Zeit, da schon nach einigen Minuten die Abscheidung schwer löslicher Derivate erfolgt. Wenn zufällig beim Erkalten der Lösung das Derivat nicht

Tabelle 1

Verwendeter Aldehyd, Keton	Schmp. (° C) des 4-Phenylthiosemi- carbazons	Brutto- Formel	Schwefelgehalt	
			Gef. %	Ber. %
Benzaldehyd	189	C ₁₄ H ₁₃ N ₃ S	12,48	12,56
Salicylaldehyd	184*	C ₁₄ H ₁₃ ON ₃ S	11,64	11,82
Anisaldehyd	179**	C ₁₅ H ₁₅ ON ₃ S	11,27	11,23
Vanillin	179—80	C ₁₅ H ₁₅ O ₂ N ₃ S	10,68	10,64
Piperonal	198	C ₁₅ H ₁₃ O ₂ N ₃ S	10,67	10,71
Zimtaldehyd	163***	C ₁₆ H ₁₅ N ₃ S	11,10	11,39
p-Amino-benzaldehyd . . .	188—9	C ₁₄ H ₁₄ N ₄ S	11,66	11,86
p-Acetylamino-benzaldehyd	215—6	C ₁₆ H ₁₆ ON ₄ S	10,12	10,26
p-Dimethylamino-benzaldehyd	210—1†	C ₁₆ H ₁₈ N ₄ S	10,80	10,74
o-Chlor-benzaldehyd . . .	193	C ₁₄ H ₁₂ N ₃ SCI	11,17	11,06
m-Chlor-benzaldehyd . . .	190	C ₁₄ H ₁₂ N ₃ SCI	11,21	11,06
p-Brom-benzaldehyd . . .	194	C ₁₄ H ₁₂ N ₃ SBr	9,80	9,59
o-Nitro-benzaldehyd . . .	200	C ₁₄ H ₁₂ O ₂ N ₄ S	10,52	10,67
m-Nitro-benzaldehyd . . .	198	C ₁₄ H ₁₂ O ₂ N ₄ S	10,63	10,67
p-Nitro-benzaldehyd . . .	225—6	C ₁₄ H ₁₂ O ₂ N ₄ S	10,55	10,67
2-Oxy-1-Naphtaldehyd . .	210—12	C ₁₈ H ₁₅ ON ₃ S	10,10	9,97
Furfurol	186—7	C ₁₂ H ₁₁ ON ₃ S	13,19	13,07
Cyclopentanon	152	C ₁₂ H ₁₅ N ₃ S	13,60	13,74
Cyclohexanon	111	C ₁₃ H ₁₇ N ₃ S	12,78	12,96
Cycloheptanon	96	C ₁₄ H ₁₉ N ₃ S	12,26	12,27
Benzalacetone	162††	C ₁₇ H ₁₇ N ₃ S	10,77	10,83
p-Chlor-acetophenon . . .	180	C ₁₅ H ₁₄ N ₃ SCI	10,72	10,55

* Umkristallisiert aus Chloroform unter Zusatz von kleinen Mengen Petroläther (Siedepunkt 40—60° C).

** Lit.¹⁰ gibt Schmelzpunkt 180—1° C an.

*** Lit.¹² gibt Schmelzpunkt 182—3° C an.

† Umkristallisiert aus Eisessig oder Äthylalkohol.

†† Lit.¹² gibt Schmelzpunkt 163—4° C an.

kristallisiert, destilliert man die Hälfte des Lösungsmittels ab. Die erhaltenen Produkte werden aus Äthylalkohol umkristallisiert.

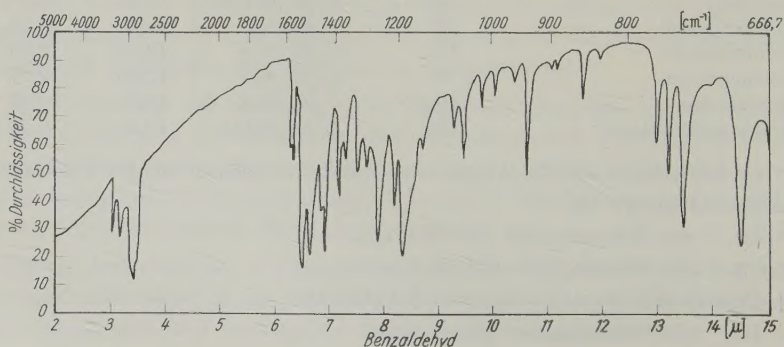
Die Ergebnisse sind in Tab. 1 (S. 165) zusammengestellt. Die Schmelzpunkte wurden mit Hilfe des KOFLERSchen Heizmikroskops bestimmt.

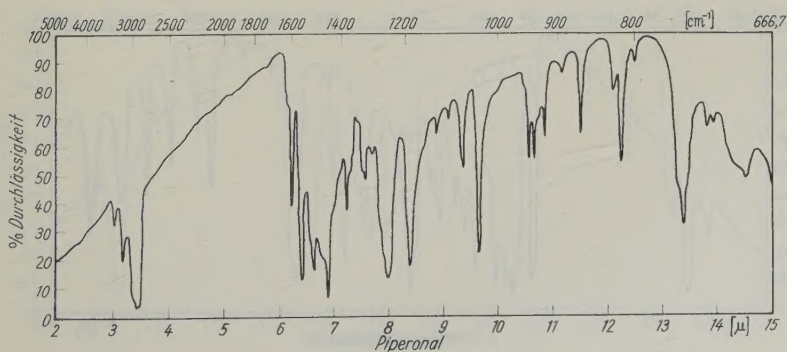
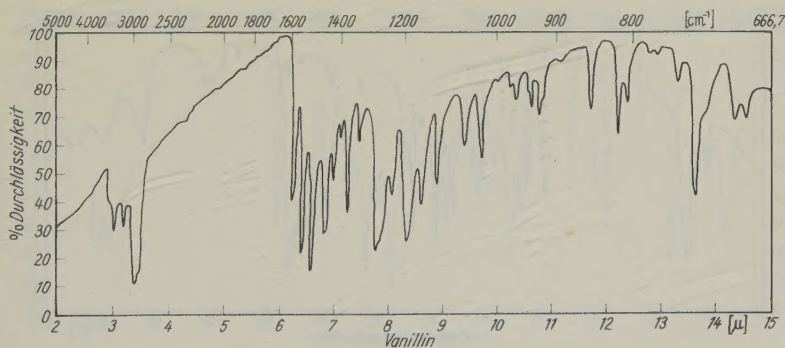
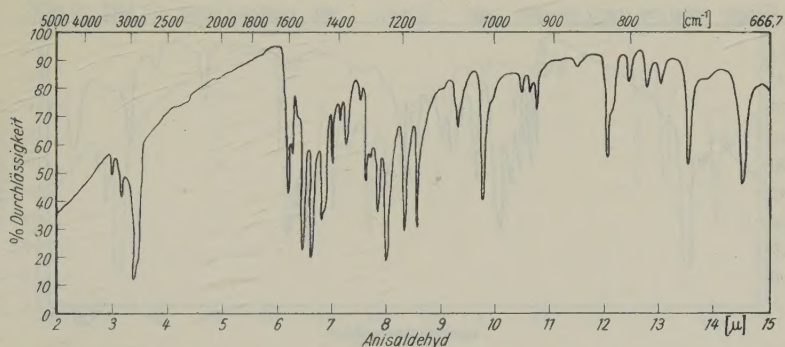
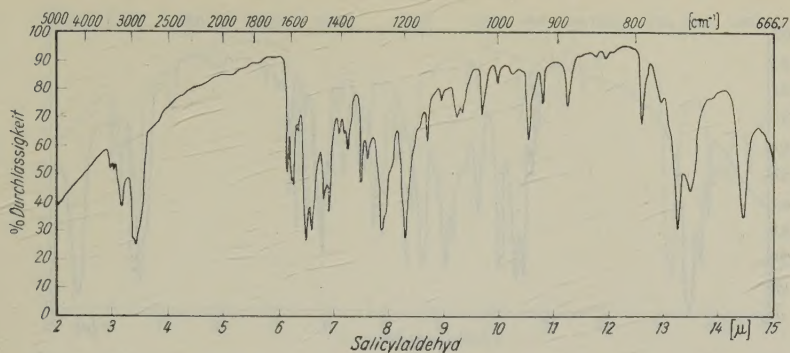
Versuche zur Darstellung der Derivate mit niedrigen aliphatischen Aldehyden waren nicht erfolgreich, da sirupähnliche Kondensationsprodukte erhalten wurden, die auch nach längerem Stehen nicht kristallisierten (dies gilt z. B. für Acetaldehyd, Propionaldehyd, n-Butyraldehyd, iso-Valeraldehyd, Crotonaldehyd). Anomales Verhalten bzw. Ausbleiben der Reaktion wurde bisher bei Anthrachinon, o-Benzoylbenzoesäure, MICHLERS Keton und Campher beobachtet. Das Reagens ist aber anscheinend insbesondere für die Charakterisierung aromatischer Aldehyde sehr gut verwendbar.

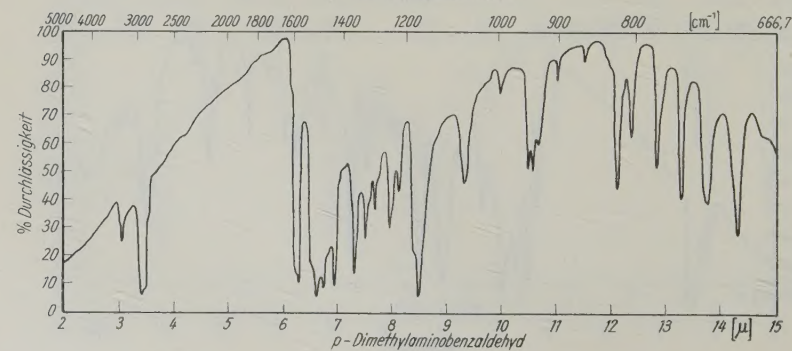
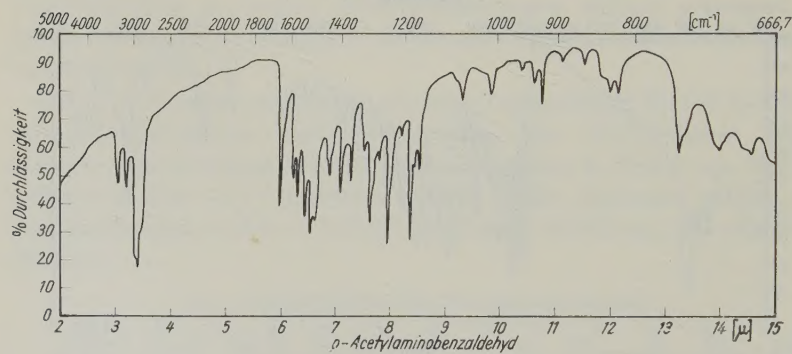
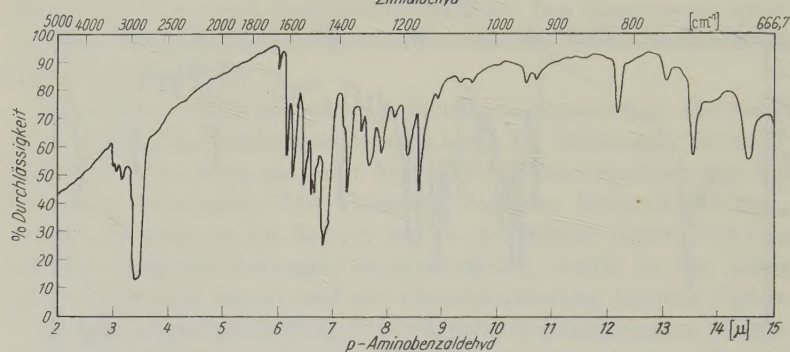
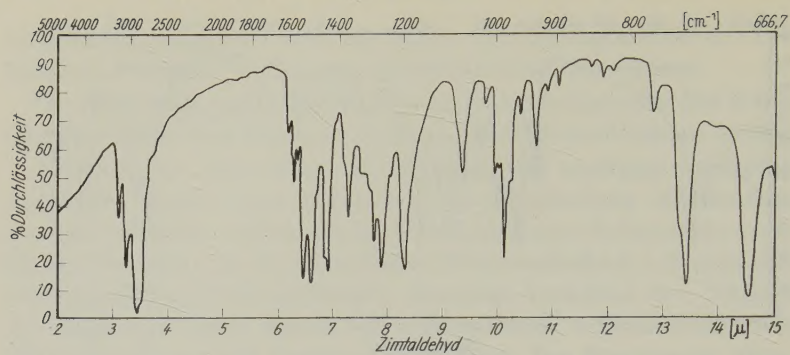
Bemerkenswert ist der günstige Schmelzbereich. Die Schmelzpunkte sind scharf und liegen ziemlich hoch. Bei denjenigen, die nahe beieinander liegen, kann man mit Vorteil die Ultrarotspektren zur Unterscheidung verwenden. Die Tatsache, daß das Ultrarotspektrum der meisten Substanzen im Bereich von 8—15 Mikron ($1250\text{--}714,2\text{ cm}^{-1}$) für die Strukturänderungen empfindlich ist, wurde in der Literatur schon wiederholt betont und zur Charakterisierung benutzt (vgl. z. B. ^{6, 11}). Die Ultrarotspektren der 4-Phenylthiosemicarbazone zeigen die Empfindlichkeit gegenüber Strukturänderungen äußerst gesteigert, so daß es sehr leicht ist, einzelne Derivate auf Grund des Ultrarotspektrums zu identifizieren.

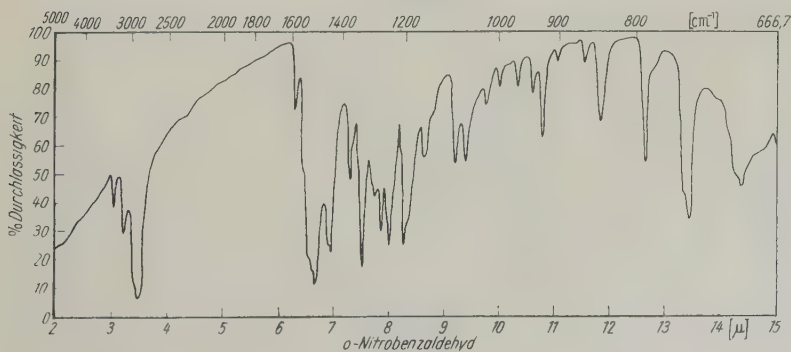
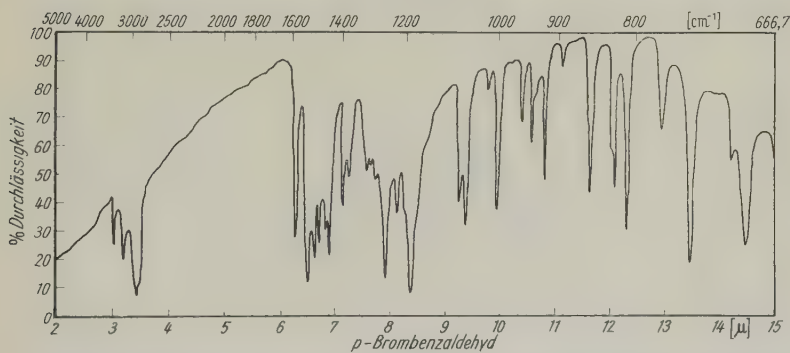
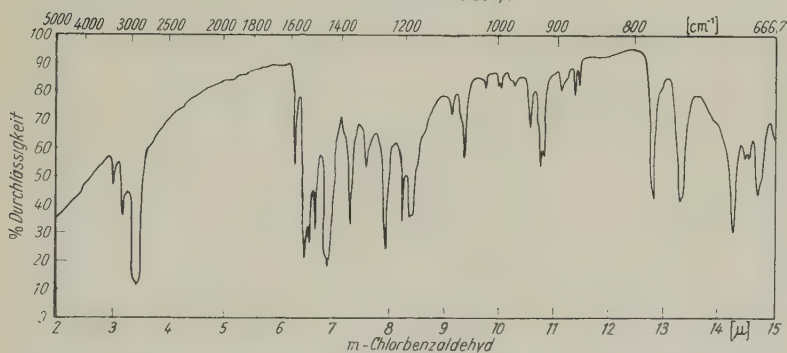
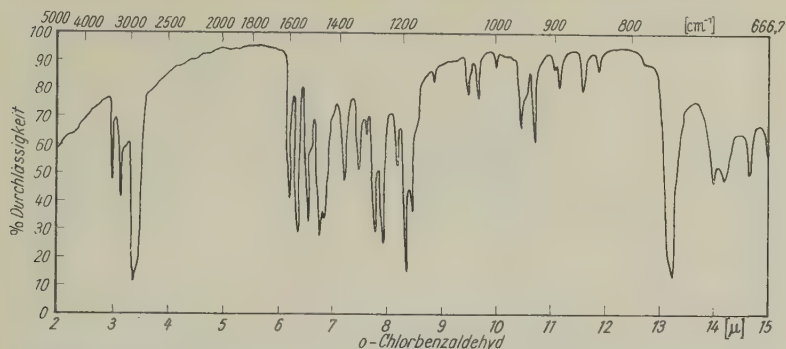
Die Ultrarotspektren wurden mit dem Perkin Elmer Modell 21-Ultrarotspektrophotometer unter Verwendung des NaCl-Prismas aufgenommen. Die Substanzen lagen als Suspensionen in Nujol vor. Die Ergebnisse sind in Abb. 1 zusammengestellt. Jedes Spektrum enthält Absorptionsbanden bei 3,4—3,5, 6,85—6,90 und 7,26 Mikron, die von Nujol stammen.

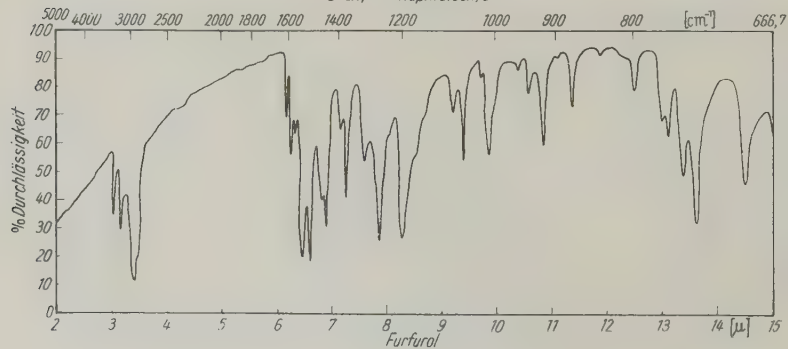
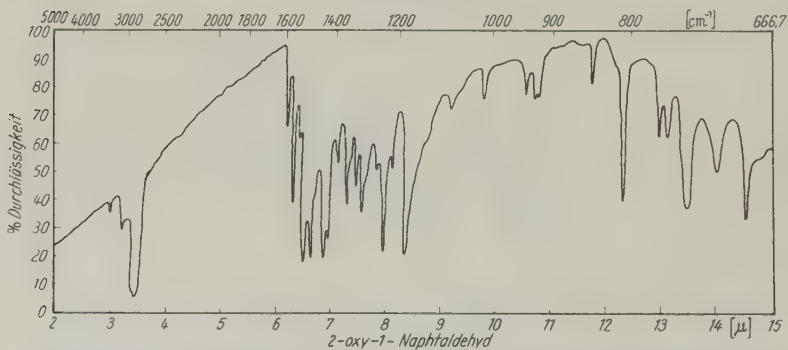
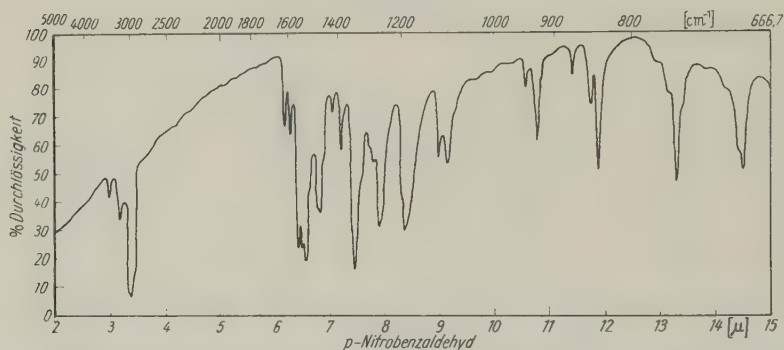
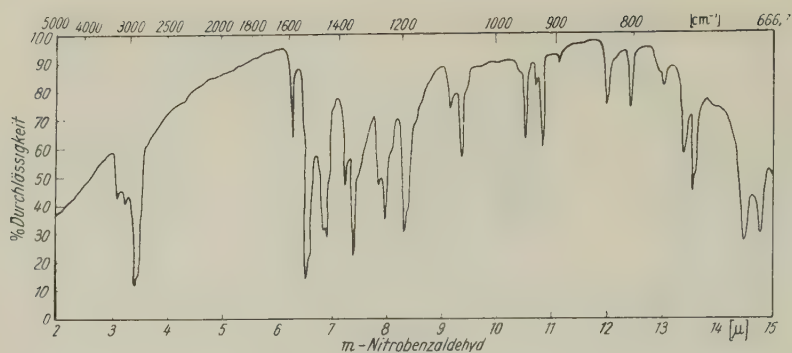
Abb. 1. Ultrarotspektren der 4-Phenylthiosemicarbazone

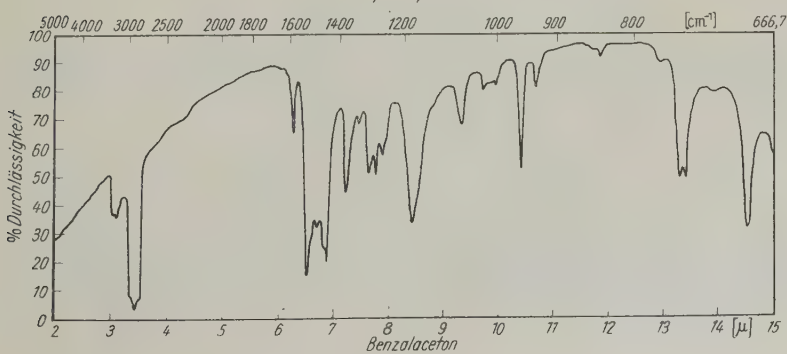
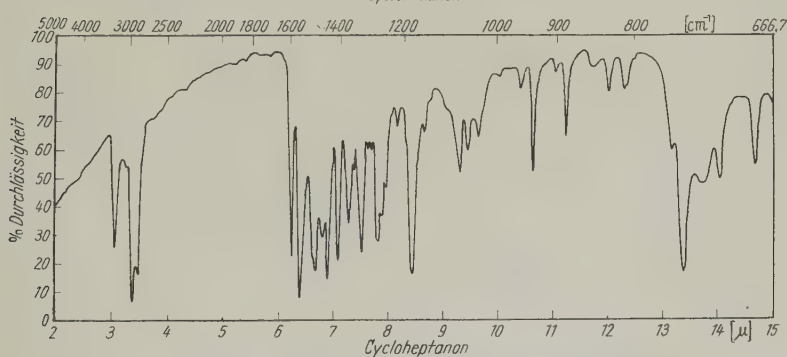
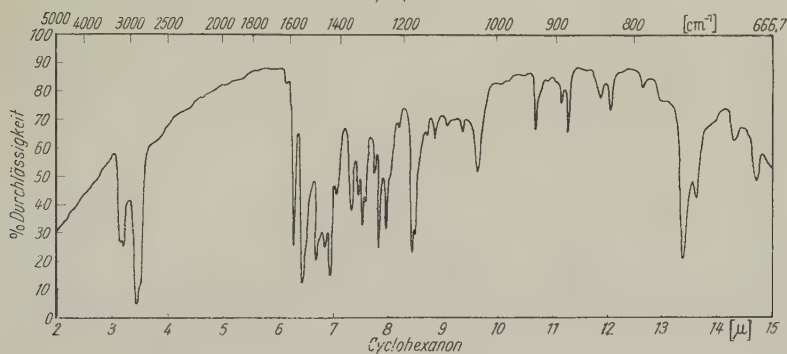
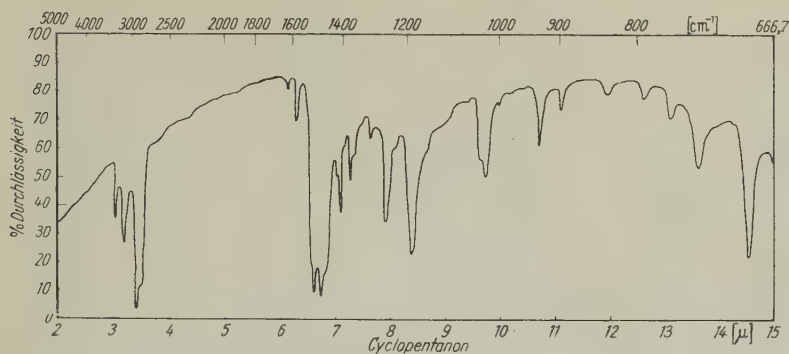


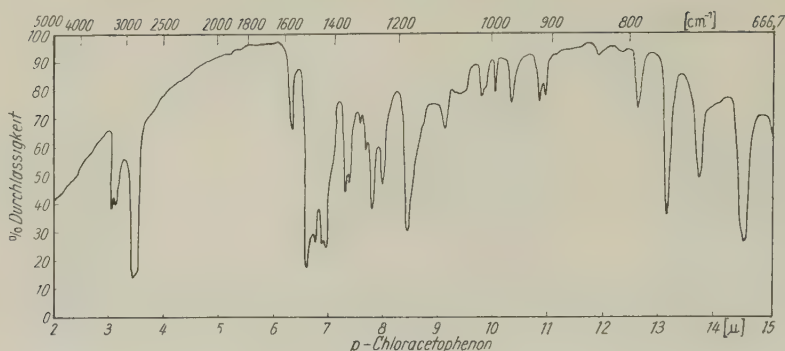












Anwendungsmöglichkeiten anderer substituierter Thiosemicarbazide werden weiter studiert.

Meinem verehrten Lehrer, Frau Prof. Dr. Ing. M. PERPAR, sage ich auch an dieser Stelle für die erfahrene Hilfe herzlichen Dank.

Literatur

- ¹ BOSE, P. K.: Quart. J. Indian chem. Soc., **2**, 95 (1925). — ² BOSE, P. K., u. D. R. CHAUDHURY: Quart. J. Indian chem. Soc. **4**, 84 (1927). — ³ BOST, R. W., u. W. F. SMITH: J. Amer. chem. Soc. **53**, 652 (1931). — ⁴ BUSCH, M., u. P. BAUER: Ber. dtsh. chem. Ges. **33**, 1058 (1900). — ⁵ DE, S. C., u. S. K. ROY-CHOUDHURY: J. Indian chem. Soc. **5**, 269 (1928). — ⁶ DOBRINER, K., S. LIEBERMAN, C. P. RHOADS, R. N. JONES, V. Z. WILLIAMS u. R. B. BARNES: J. biol. Chemistry **172**, 297 (1948). — ⁷ FREUND, M., u. A. SCHANDER: Ber. dtsh. chem. Ges. **35**, 2602 (1902). — ⁸ KITAMURA, R.: J. pharmac. Soc. Japan **57**, 51 (1937). — ⁹ NEUBERG, C., u. W. NEIMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. **35**, 2049 (1902); vgl. diese Z. **48**, 58 (1909). — ¹⁰ RADCLIFFE, L. G., u. W. J. N. SWANN: Parfum. Essent. Oil Rec. **19**, 47 (1928). — ¹¹ ROSS, J. H.: Analyt. Chemistry **25**, 1288 (1953); vgl. diese Z. **146**, 55 (1955). — ¹² STAUDINGER, H., u. L. HAMMET: Helv. chim. Acta **4**, 217 (1921). — ¹³ WILD, F.: Characterisation of organic compounds, Seite 121, Cambridge University Press, 1948. — ¹⁴ WILSON, F. J., u. R. BURNS: J. chem. Soc. (London) **121**, 870 (1922).

Dr. Ing. M. TRŠLER, Institut für organische Chemie der Universität, Ljubljana, Murnikova 3 (Jugoslawien)

Ein vorzügliches Reagens zur colorimetrischen Bestimmung von Phosphat und Arsenat

Von

F. L. HAHN und ROSEMARIE LUCKHAUS

(Eingegangen am 6. Oktober 1955)

Reduziert man in mäßig saurer, stark verdünnter Lösung Molybdat bei Gegenwart von Phosphat oder Arsenat, so werden blaue Lösungen erhalten, deren Farbtiefe dem Gehalt an P_2O_5 oder As_2O_5 proportional ist.

Diese Erscheinung hat weitgehende Anwendung in der Colorimetrie gefunden. Als einzige Erklärung für sie geben die entsprechenden Texte an, daß die Komplexsäuren leichter reduziert werden als die freie Molybdänsäure, so daß sich bei Anwesenheit von Phosphat oder Arsenat Molybdänblau bilden soll (bekanntlich eine Zwischenstufe von sechs- und fünf-wertigem Molybdän; siehe unten), während ohne diese „Katalysatoren“ keine Reduktion eintrete. Daß die leichtere Reduzierbarkeit der Komplexsäuren besteht, daran kann kein Zweifel sein. Die bekannten qualitativen Proben auf Phosphor-, Arsen- oder Kieselsäure beweisen es, bei denen Reduktoren verwendet werden, die freie Molybdänsäure überhaupt nicht angreifen. In unserem Fall aber, der colorimetrischen Bestimmung, sind zahllose Reduktoren empfohlen und erfolgreich verwendet worden; gewiß auch die schwachen, von denen wir eben sprachen, daneben aber Zinn(II)-chlorid als eins der ersten und immer noch viel angewandten Reagentien. Dieses reduziert so stark, daß Molybdat mit ihm potentiometrisch zu reinem fünfwertigem Molybdän titriert werden kann⁵.

Hier und bei anderen starken Reduktoren dürfen wir also die „Erklärung“ der Blaufärbung nicht darin suchen, daß die Reduktion durch die Gegenwart von P oder As erleichtert wird, sondern wir müssen umgekehrt einen Grund dafür finden, daß die Färbung nicht durch vollständige Reduktion zu fünfwertigem Molybdän zerstört wird; es ist ja nur die Zwischenstufe blau. Und selbst diese ist unter den hier eingehaltenen Konzentrationsbedingungen ungefärbt, wenn P oder As nicht vorhanden sind; bereits gebildetes Molybdänblau zerfällt und entfärbt sich in derartigen Lösungen.

Daß die blaugefärbten, phosphor- oder arsenhaltigen Komplexe ganz außerordentlich beständiger sind als das einfache Molybdänblau, erleichtert die anfängliche Reduktion. Bereits gebildetes fünfwertiges Molybdän wird durch Einbau in den Komplex aus dem Redoxgleichgewicht herausgenommen, so daß das sechswertige sein hohes Oxydationspotential beibehält. Es verhindert die vollständige Reduktion zu farblosem, fünfwertigem Molybdän, denn das sechswertige im Komplex ist schwerer zu reduzieren als freies.

Wesentlich für alle Teilvorgänge, die wir hier betrachten, ist daher die Erscheinung, daß es außer dem gewöhnlichen, leicht in seine Komponenten zerfallenden Molybdänblau beständige Phosphor- oder Arsenmolybdänblau-Arten gibt^{1,4}. Die Erklärung muß also lauten: Reduziert man freie Molybdänsäure, so bilden sich zwar unter günstigen Bedingungen sechs- und fünfwertiges Molybdän in dem Mengenverhältnis, wie es dem Molybdänblau entspricht, aber sie treten nicht zu der gefärbten Verbindung zusammen; sind die komplexbildenden Zentralatome P oder As anwesend, so formen sich dagegen beständige blaue

Verbindungen unter Einschluß dieser Atome, womit die Farbtiefe dem Gehalt an Phosphor oder Arsen proportional wird.

Einen zwingenden Beweis für die Richtigkeit dieser Erklärung liefert ein Verfahren, daß schon vor langen Jahren von ZINDZADZE⁶ angegeben wurde. Bei ihm wird fertiges, vorgebildetes, unbeständiges Molybdänblau als Reagens verwendet und proportional zum Phosphor- oder Arsengehalt der Probelösung in beständiges umgewandelt. Das Verfahren hat vor allen anderen einen ungeheuren Vorzug. Es liegt bei ihm immer die günstigste Mischung zwischen sechs- und fünfwertigem Molybdän vor, während bei Zusatz von Reduktoren zu der Mischung von Molybdat und Phosphat (Arsenat) ungenügende oder zu weitgehende Reduktion eintreten kann. So erklärt es sich, daß für diese Operation so unendlich viele, verschiedenartige Reduktoren vorgeschlagen wurden, um derartige Fehler zu vermeiden. So würde vermutlich das Verfahren von ZINDZADZE längst alle anderen verdrängt haben, wäre das Reagens nicht umständlich zu bereiten und lästig in der Handhabung. Zu seiner Herstellung wird Molybdänsäureanhydrid in kochender, konzentrierter Schwefelsäure gelöst, nach Abkühlen und Verdünnen mit einem gleichen Volumen Wasser durch erneutes Kochen mit Molybdänpulver *teilweise* reduziert (*nicht* quantitativ, was auch behauptet wird³), mit Permanganat auf den richtigen Reduktionsgrad geprüft und, wenn richtig befunden, von dem überschüssigen Molybdänpulver abgegossen. Die entstandene Lösung ist stark sauer (65% H_2SO_4), zähflüssig und undurchsichtig (tief dunkelblau), und von dieser Lösung sollen nun 1,4 ml zu jeder Probe zugegeben werden, gewiß eine unbequeme und nicht sehr genau zu verwirklichende Operation.

Da aber die Probe danach mit Wasser auf 50 ml verdünnt wird, wobei die Farbe verschwindet, um erst später beim Erwärmen sich wieder zu bilden, und da verdünnte Molybdyl- wie Molybdat-Lösungen beständig sind, ist nicht einzusehen, weshalb man das Reagens nicht unmittelbar verdünnen sollte, so daß beim Gebrauch bequeme Mengen, 10 oder 5 ml einer durchsichtigen und leicht zu handhabenden Lösung pipettiert werden. Was den Reduktionsvorgang betrifft, so sollte ein leicht zugänglicher und genau dosierbarer Reduktor einfacher zu einem definierten Reagens führen, als das Kochen mit Molybdänpulver im Überschuß. Beide Überlegungen haben sich als richtig erwiesen, und damit ist ein Reagens entstanden, das wegen seiner einfachen Darstellung und bequemen Anwendung und wegen der Genauigkeit der Analyseergebnisse ideal genannt werden kann. Statt des unbequemen Molybdänsäureanhydrids wird zu seiner Darstellung das gut lösliche Natriumorthomolybdat verwandt (viel besser löslich als Ammonium-metamolybdat), und als Reduktionsmittel dient Hydrazinsulfat, das kein Kochen erfordert und nur Ammoniak in die Lösung bringt. Seine Menge wurde

unter der Annahme berechnet, daß dem Molybdänblau die Formel eines Molybdyl-molybdates zukommt: $[(\text{MoO})^{3+}]_2[(\text{MoO}_4)^{2-}]_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ (Oxydationsstufe etwa: Mo_5O_{14} ; vgl. ^{4, 6}), was mit dem nach ZINZADZE einzustellenden Reduktionswert gegen Permanganat übereinstimmt. Auf die noch recht problematische Frage nach dem *Bau* der verschiedenen Molybdänblau-Formen einzugehen, ist hier nicht nötig.

Herstellung des Reagenses

Man löst 6,85 g Natriummolybdat ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$) und 400 mg Hydrazinsulfat in einem geräumigen Kolben in 100 ml destilliertem Wasser und gibt 100 ml konzentrierte Schwefelsäure zu.

Es entsteht sofort eine tief dunkelblaue Lösung, die nach völligem Erkalten mit etwa einem halben Liter Wasser weiter verdünnt, nochmals abgekühlt und zum Liter aufgefüllt wird. Die Lösung ist jetzt hellbraun und nur etwa 10%ig an Schwefelsäure, also leicht zu pipettieren.

Analysenvorschrift

In der Endlösung sollen 4 Teile Probe mit 1 Teil Reagens gemischt sein und diese Endlösung darf 0,15—7,5 $\mu\text{g/ml}$ an P_2O_5 enthalten; man wird also je nach Konzentration und verfügbarer Menge der Probelösung bis zu 40 ml in einen Kolben von 50 ml einführen oder bis zu 20 ml in einen Kolben von 25 ml (10 bzw. 5 ml Reagens). Man kann auch, wenn nur wenig Lösung von geringer Konzentration vorhanden ist, unmittelbar im Colorimeterrohr 4 ml + 1 ml mischen. Beim Arbeiten im Kolben wird nach dem Erhitzen und Wiederabkühlen zur Marke aufgefüllt. Das gleiche ist im Rohr möglich, wenn es eine Marke hat; sonst muß man die Volumina vorher messen und durch leichtes Verschließen des Rohres Verdunstung verhindern.

Die kalt gemischten Lösungen sind farblos oder schwach gelbbraun; nach $\frac{1}{2}$ Std im siedenden Wasserbad ist die blaue Farbe entwickelt. — Wir haben die Farbtiefe bei 640 $m\mu$ gemessen; 610—820 $m\mu$ sind von anderen angegeben. — Für Bodenanalysen genügt meist Vergleich mit einer Reihe von gleichbehandelten Lösungen bekannten Gehaltes.

Eichung und Beleganalysen

Durch Einwägen von reinstem KH_2PO_4 wurde eine Lösung bekannten P_2O_5 -Gehaltes hergestellt; sie enthielt 10,44 $\mu\text{g/ml}$.

Die angewandten Mengen sind auf Gehalt der Endlösung umgerechnet; dadurch wird man von den Bedingungen der Einzelproben frei.

Das verwendete Colorimeter, nach ROUY (Leitz) zeigt Prozent-Durchlässigkeit an; wird es mit destilliertem Wasser auf 100 eingestellt, dann wären die Logarithmen der gemessenen Werte von 2,0000 ($\log 100$) abzuziehen, um den Konzentrationen proportionale Maßzahlen zu erhalten, bzw. vom Logarithmus der Durchlässigkeit einer Blindlösung (Reagens + destilliertes Wasser, behandelt wie die Proben). Das ist aber unzulässig, weil in dieser Blindlösung Durchlässigkeiten zwischen 100 und 99% gegen reines Wasser, ohne Reagens, gemessen werden (ebenso wie Phosphat-Werte unter 0,1 $\mu\text{g/ml}$ unzuverlässig sind).

Es wurden daher für die Formel

$$C = f (B - \log D)$$

die Koeffizienten f und B (Proportionalitätsfaktor und $\log$ Durchlässigkeit der Blindlösung) nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate

errechnet, und es ergab sich mit einer Abrundung, die der erreichbaren Genauigkeit entspricht:

$$C = 8 (1,9960 - \log D).$$

Wie die folgenden Messungen zeigen, haben verschiedene Zubereitungen des Reagenses gleiche Abhängigkeiten zwischen P_2O_5 -Gehalt und Farbtiefe ergeben. Immerhin dürfte es sich empfehlen, den Wirkungswert frisch bereiteter Reagentien zu prüfen und diese Prüfung bei längerer Aufbewahrung zu wiederholen. Dafür genügt natürlich graphische Auftragung der negativen Logarithmen einiger Durchlässigkeitswerte bekannter Lösungen.

Werden damit aus den gemessenen Durchlässigkeiten die in der Eichreihe vorhandenen Phosphatmengen zurückerrechnet, so findet man:

Angewandt auf 50 ml Endlösung:

ml Phosphat (10,44 μ g/ml)	0,6	1,5	3	6	9	18
Durchlässigkeit (%) . . .	96,2	91,0	82,5	68,8	57,1	33,5
Daraus gefunden (μ g/ml)	0,11	0,30	0,65	1,27	1,92	3,76
Angewandt (μ g/ml) . . .	0,125	0,31	0,63	1,25	1,88	3,76

Diese Messungen wurden unmittelbar nach Herstellung des Reagenses durchgeführt und gleiche Werte wurden mit einer zweiten, unabhängig nach der gleichen Vorschrift hergestellten Reagenslösung erhalten. Nach 3 Wochen Aufbewahrung ergab das Reagens:

Angewandt auf 50 ml Endlösung:

ml Phosphat	5	10	15	20	25	30
Durchlässigkeit (%) . . .	72,6	54,5	40,5	30,6	22,0	17,0
Daraus gefunden (μ g/ml)	1,06	2,08	3,11	4,15	5,22	6,14
Angewandt (μ g/ml) . . .	1,044	2,09	3,13	4,17	5,22	6,26

Beim letzten Wert ist offenbar die obere Grenze der Anwendbarkeit leicht überschritten; es hätten nur 16,3—16,4% Durchlässigkeit gemessen werden dürfen. Der erste Wert der Eichreihe dagegen entspricht ungefähr der unteren Grenze. Sinkt der P_2O_5 -Gehalt der Endlösung unter 0,1 μ g/ml, so werden die Messungen unsicher.

Dies zeigen auch die folgenden Messungen, bei denen die gegebenen Mengen dem Beobachter (L.) unbekannt waren; die höheren Werte stimmen dagegen ausgezeichnet. (Es wurde das Colorimeter nur auf halbe Teilstriche abgelesen.)

Angewandt auf 50 ml Endlösung:

ml Phosphat	0,8	3,2	5,7	9,7	15,3	19,8
Durchlässigkeit (%) . . .	95,0	85,5	73,5	55,0	39,5	30,5
Daraus gefunden (μ g/ml)	0,15	0,51	1,04	2,04	3,19	4,09
Angewandt (μ g/ml) . . .	0,17	0,62	1,19	2,06	3,19	4,13

Zusammenfassung

Es wird ein leicht herzustellendes, gut zu handhabendes und haltbares Reagens zur colorimetrischen Phosphatbestimmung angegeben, von dem 1 Volumen auf 4 Volumina Probelösung angewandt werden; diese kann dabei 0,15—7,5 $\mu\text{g/ml}$ an P_2O_5 enthalten.

Literatur

¹ DENIGÈS, G.: Mikrochemie, PREGL-Festschrift, S. 24 (1929); vgl. diese Z. 84, 211 (1931). — ² GMELINS Handbuch der Anorg. Chemie, 8. Aufl., System-Nummer 53, S. 135 (1935). — ³ LANGE, B.: Kolorimetrische Analyse, 4. Aufl., S. 254 (1952). — ⁴ MALOWAN, S. L.: diese Z. 84, 209 (1931). — ⁵ TRZEBIATOWSKI, W.: diese Z. 82, 45 (1930). — ⁶ ZINZADZE, R.: diese Z. 82, 383 (1930).

Prof. Dr. F. L. HAHN,

Laboratorio Control Químico, Durango 283, México 7, D.F., (México)

Aus dem Institut für anorganische Chemie der T. H. Braunschweig und dem Kraftwerk-Labor des Volkswagenwerkes Wolfsburg

Spektralphotometrische Bestimmung kleiner Hydrazinkonzentrationen im Wasser

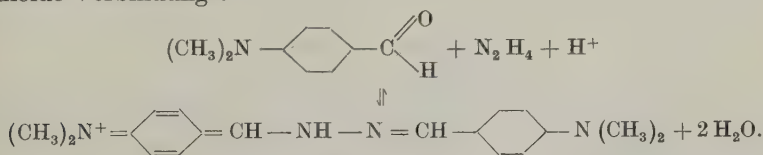
Von

R. FREIER und G. RESCH

Mit 2 Textabbildungen

(Eingegangen am 10. Oktober 1955)

Hydrazin bildet mit p-Dimethylaminobenzaldehyd in wäßrig-alkoholischer Lösung unter der Einwirkung von Wasserstoffionen eine chinoide Verbindung¹.



Ihr Absorptionsmaximum liegt bei 458 $\text{m}\mu$ (Abb. 1, S. 178). Da die Farbintensität der Lösung sehr beständig ist und für ihre Abhängigkeit von der Hydrazinkonzentration das LAMBERT-BEERSche Gesetz gilt, eignet sich diese Reaktion vorzüglich zur genauen Hydrazinbestimmung². Ammoniak und Hydroxylamin stören selbst in großem Überschuß nicht (1 : 10000), wohl aber Harnstoff und Semicarbazid.

Nach eingehender Prüfung der von WATT u. CHRISP² angegebenen Arbeitsvorschrift haben wir diese unter anderem dahingehend abgeändert, daß an Stelle der Salzsäure zum Ansäuern Schwefelsäure benutzt wird.

Abgesehen von der angenehmeren Handhabung besonders bei Reihenbestimmungen erscheint uns die Verwendung von Schwefelsäure angebracht, weil ihre Konzentration beständiger ist als die der Salzsäure.

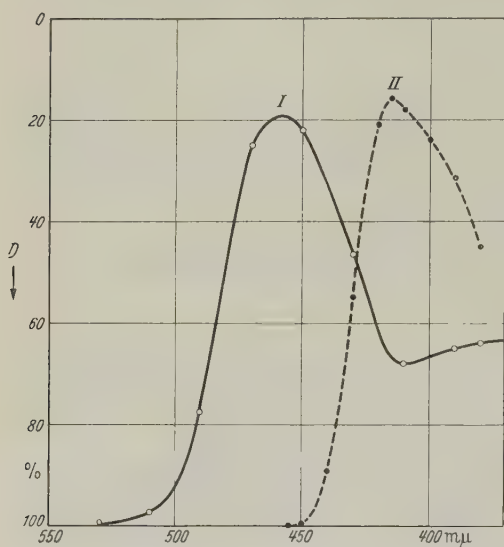


Abb. 1. Absorptionskurven der Verbindungen von p-Dimethylaminobenzaldehyd mit Hydrazin und Hydroxylamin. I. Absorption von p-Dimethylaminobenzaldehyd und Hydrazin ($4,888 \cdot 10^{-6}$ Mol/l) in wäbrig-alkoholischer Lösung. II. Absorption von p-Dimethylaminobenzaldehyd und Hydroxylamin ($2,447 \cdot 10^{-1}$ Mol/l) in wäbrig-alkoholischer Lösung

Wir haben weiterhin versucht, den Meßbereich erheblich zu erweitern und bis zu 50 mg N_2H_4 /l direkt zu bestimmen. Dieses sollte durch Verminderung der Aldehyd- und Säurekonzentration erreicht werden. Grundsätzlich gilt auch hier das LAMBERT-BEERSche Gesetz, jedoch tritt infolge der ungünstigeren Gleichgewichtslage deren Zeit- und Temperaturabhängigkeit

stark in Erscheinung. Eine genaue Hydrazinbestimmung bis zu 50 mg/l bei Verwendung einer 0,2% igen alkoholischen Lösung des Aldehyds und 10% iger Schwefelsäure ist deshalb nur unter umständlichen Versuchsbedingungen möglich und für die Praxis kaum brauchbar. Da-

gegen ist es ohne weiteres möglich, bis zu 4,9 mg N_2H_4 /l direkt zu messen, wenn nach der folgenden Vorschrift gearbeitet wird.

Ausführung der Messung

A. Meßgeräte (wahlweise)

Spektralphotometer der Firma Zeiss, eingestellt auf Wellenlänge 458 mμ und Spaltbreite von 0,04—0,06 mm, Verwendung von Filter 1, Küvetten von 0,5, 1, 2 und 5 cm Schichtdicke. Elko II der Firma Zeiss, ausgerüstet mit Glühlampe und Filter S 47 E, dazu 1, 2 und 5 cm-Küvetten.

B. Reagentien

1. 2% ige Lösung von p-Dimethylaminobenzaldehyd (DAB 6) in Alkohol.
2. Konzentrierte Schwefelsäure.
3. Hydrazinfreies Wasser.
4. Eichlösung, enthaltend ≈ 41 mg $N_2H_6SO_4$ /l ≈ 10 mg N_2H_4 /l.

C. Analysengang

Ansetzen der Farbstofflösung: 10 ml der zu untersuchenden Wasserprobe werden mit 10 ml der alkoholischen Reagenslösung sowie 1 ml konzentrierter Schwefelsäure

versetzt und nach Abkühlen auf 20—25° C mit hydrazinfreiem Wasser zu 50 ml aufgefüllt. Nach 10 min ist die Farbtiefe konstant. Als Vergleichslösung dient eine mit hydrazinfreiem Wasser angesetzte Probe.

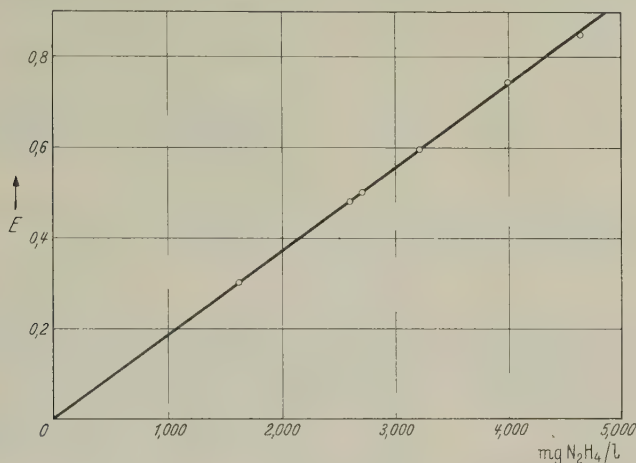


Abb. 2a

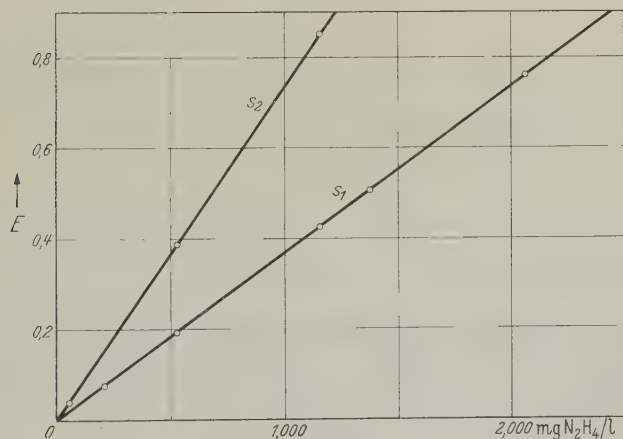


Abb. 2b

Abb. 2. Extinktion (E) in Abhängigkeit von der Hydrazinkonzentration. Zeiss-Spektralphotometer, 458 m μ . a) $s = 0,5$ cm, b) $s_1 = 1$ cm, $s_2 = 2$ cm, c) $s = 5$ cm. (a, b 10 ml Probewasser, c 20 ml Probewasser)

Gültigkeitsbereich des LAMBERT-BEERSchen Gesetzes und Berechnung: Wird die auszumessende Farbstofflösung wie beschrieben angesetzt, so erfaßt man bei Verwendung des Spektralphotometers mit einer Schichtdicke von 0,5 cm $\approx 4,9$ mg N₂H₄/l (Abb. 2a) in 1,0 cm und 2,0 cm Küvetten $\approx 2,45$ mg bzw. $\approx 1,2$ mg N₂H₄/l (Abb. 2b). Zur genauen Bestimmung sehr kleiner Hydrazinmengen verdoppelt man die Empfind-

lichkeit der Anzeige, wenn die Farbstofflösung mit 20 ml Probewasser angesetzt wird (Abb. 2c).

Der Verlauf der Extinktion in Abhängigkeit von der Hydrazinkonzentration beweist die Gültigkeit des LAMBERT-BEERSchen Gesetzes für

Hydrazinkonzentrationen von 0 bis etwa 5000 $\mu\text{g/l}$ (Abb. 2a u. 2b).

Das gleiche gilt auch für Messungen, die mit dem Elko II ausgeführt werden.

Die Hydrazinkonzentration ergibt sich zu

$$c = k \cdot a = \text{mg N}_2\text{H}_4/\text{l}$$

$k = E/s$ (E = Extinktion, s = Schichtdicke in Zentimeter).

Der Eichfaktor a besitzt die Werte

$$2,702 \text{ (Spektralphotometer, } 458\text{m}\mu\text{)}$$

und

$$3,420 \text{ (Elko II, S 47 E).}$$

Bei Anwendung von 20 ml Probewasser ist a selbstverständlich zu halbieren.

Zusammenfassung

Für die quantitative Bestimmung insbesondere kleiner Hydrazingehalte ($< 1000 \mu\text{g/l}$) scheidet die klassische Titration mit

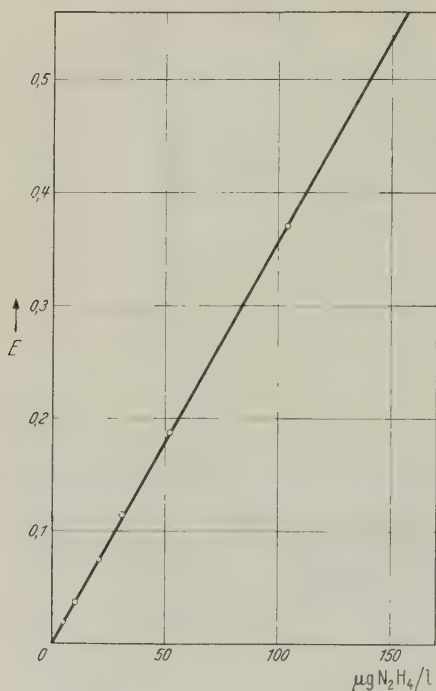
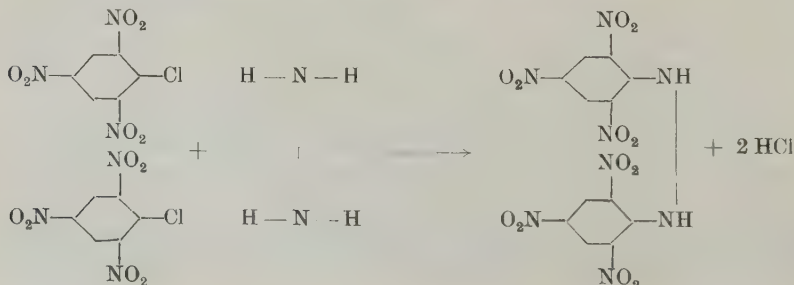


Abb. 2c
(Erläuterung siehe Abb. 2, S. 179)

Jodlösung nach R. STOLLÉ aus, weil diese Methode nicht spezifisch ist und auch andere gleichzeitig in der Lösung vorhandene Komponenten mit Jod reagieren. ZIMMERMANN³ schlug die Anwendung des an sich auf Hydrazin spezifischen Pikrylchlorids vor, welches gemäß:



mit Hydrazin Hexanitrohydrazobenzol bildet. Die photometrische Bestimmung des violettgefärbten Alkalisalzes erfolgt nach 60 min Standzeit. Gegenüber der Hydrazinbestimmung mit Pikrylchlorid bietet die Bestimmung mit p-Dimethylaminobenzaldehyd einige Vorteile. Die Standzeit verringert sich auf 10 min und es sind nur drei beständige Reagenslösungen erforderlich. Bei Anwendung von 5 cm-Küvetten lassen sich noch 2 bis 5 μg $\text{N}_2\text{H}_4/\text{l}$ genau erfassen. Als Betriebsanalyse (z. B. Kesselspeisewasser, Kondensat) ist das beschriebene Verfahren mit Sicherheit zwischen 5—5000 μg $\text{N}_2\text{H}_4/\text{l}$ brauchbar.

Wir sind Herrn Prof. Dr.-Ing. H. HARTMANN sowie Herrn Dr. rer. nat. habil. H. SPANDAU für die Anregung zu der vorliegenden Untersuchung zu Dank verbunden.

Literatur

¹ FEIGL, F., u. W. A. MANNHEIMER: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **40**, 355 (1953); vgl. diese Z. **143**, 132 (1954). — ² WATT, G. W., u. J. D. CHRISP: Analyt. Chemistry **24**, 2006 (1952); vgl. diese Z. **143**, 303 (1954). — ³ ZIMMERMANN, M.: Photometr. Metall- u. Wasseranalysen. Wissensch. Verlagsges. m.b.H. Stuttgart 1954.

Dr. Ing. R. FREIER, Leiter des Kraftwerk-Labors. Volkswagenwerk GmbH, Wolfsburg

Chemical Laboratories, Andhra University, Waltair (South India)

Rapid Volumetric Method for the Estimation of Iron in Presence of Interfering Ions

By

M. N. SASTRI and CH. KALIDAS

(Eingegangen am 13. Oktober 1955)

The volumetric estimation of iron in presence of chromium, titanium, tungsten, molybdenum, manganese, cobalt and nickel is of importance from the point of view of metallurgical analysis. All steels contain one or more of these metals. Further it is also necessary to have a knowledge of the iron content of important ores and minerals like ilmenite (FeTiO_3), chromite ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$) etc. The existing methods for the reduction of iron will also result in some of these metals being reduced and thus giving erroneous values. In such circumstances gravimetric procedures or preliminary eliminations of the interfering elements which are time-consuming, are resorted to. WALDEN et al.⁹ reported that the reduction in a silver reductor gives correct values for iron in the presence of chromium, titanium, manganese, and vanadium. Molybdenum, however, is reduced to the pentavalent state which is easily oxidised.

The photochemical reduction of ferric salts by oxalic acid has been first employed by GOPALA RAO and MADHUSUDANA RAO¹ for a rapid volumetric determination of ferric iron. The ferrous iron which is quantitatively formed in about 15 min when exposed to bright sunlight, can be titrated with sodium vanadate with diphenyl benzidine as indicator. This method has been found by SASTRI and SARMA⁵ to work well for the volumetric estimation of iron in presence of copper. The present communication deals with the application of the photochemical reduction method for the estimation of iron, in presence of chromium, titanium, tungsten, molybdenum, manganese, cobalt, nickel and vanadium. It has been found that in all cases, except vanadium, excellent results are obtained when these interfering ions are present even in large concentrations. Fluoride which has been reported⁷ to interfere in the reduction of iron by zinc amalgam, has also been found not to interfere in the photochemical reduction.

Experimental

Solutions

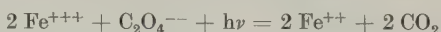
Sodium Vanadate. A standard solution of 0.05 N sodium vanadate is prepared according to the procedure of GOPALA RAO and MADHUSUDANA RAO¹.

Ferric Alum. Solutions of ferric alum of required concentration are prepared from B.D.H. laboratory quality sample and standardised against a standard solution of potassium dichromate by the stannous chloride reduction method.

Diphenyl Benzidine Indicator. A 0.1% solution of diphenyl benzidine indicator in concentrated sulphuric acid (free from nitrate) is prepared and 0.5 ml. of this indicator was employed for each titration.

Other materials employed in the course of the investigation were of laboratory grade.

Procedure. Mixtures containing known concentrations of iron and the interfering salts are taken in a Erlenmeyer pyrex flask and 0.1 N sodium oxalate added to it followed by 10 ml. of 6 N sulphuric acid. The amount of oxalate added is usually three to four times that required for the stoichiometric reaction with ferric iron:



The mixture is then exposed to bright sunlight for 15–20 minutes during which period the reduction of ferric iron was found to be complete. The complete reduction can also be judged by the disappearance of the yellow colour of the ferric oxalate complex. The mixture is then taken and titrated with a standard solution of sodium vanadate using diphenyl benzidine as indicator with 5 ml. of syrupy phosphoric acid (sp. gr. 1.75) to a blue-violet end point. The results obtained by this procedure are given in Table I.

It can be seen from Table I that under the conditions of the experiment, chromium, titanium, nickel, cobalt, manganese and tungsten do not interfere in the estimation of iron. It is also interesting to note that tungsten even in larger concentrations, does not exert a disturbing effect on the titration of ferrous iron with diphenyl benzidine indicator. Normally it is recommended⁴ that tungsten must be removed beforehand in

Table 1

S. No.	Substance added	Concentration in Millimols	Iron taken in Millimols	Iron found in Millimols
I	Chromium as potassium dichromate	0.0500	0.5060	0.5060
		0.2000	0.5060	0.5060
		0.2000	0.2540	0.2540
		0.2000	0.1250	0.1250
II	Titanium dioxide as titanate sulphate	0.5000	0.4748	0.4754
		0.5000	0.2603	0.2604
		0.5000	0.1329	0.1321
		0.1250	0.0537	0.0535
III	Nickel as nickel sulphate	0.2492	0.5250	0.5260
		0.1246	0.2598	0.2610
		0.0623	0.1496	0.1496
		0.0312	0.0673	0.0672
IV	Cobalt as cobalt chloride	1.0000	0.5010	0.4992
		1.0000	0.2480	0.2495
		1.0000	0.0499	0.0501
V	Manganese as manganese chloride	0.5000	0.2663	0.2655
		1.0000	0.2663	0.2655
		2.0000	0.2663	0.2655
		1.0000	0.1775	0.1775
		2.0000	0.1775	0.1773
VI	Tungsten as sodium tungstate	0.2520	0.5250	0.5250
		0.1260	0.2625	0.2613
		0.0630	0.1476	0.1469
		0.0252	0.0525	0.0525
		0.0126	0.0261	0.0261
VII	Molybdenum as ammonium molybdate	0.0130	0.5045	0.5090
		0.0195	0.4748	0.4839
		0.0260	0.4748	0.4813
		0.0325	0.4748	0.4864
VIII	Vanadium as sodium vanadate	0.0250	0.5045	0.5075
		0.0500	0.5045	0.5080
		0.2000	0.6600	0.6650
		0.2500	0.5045	0.5140

the titration of ferrous iron using diphenylamine as indicator. The non-interference of tungsten in this method is possibly due to the masking of the tungstate by oxalate by complex formation. Fluoride also has been reported^{2, 3} to eliminate the disturbing influence of tungsten.

It can also be seen from the table that molybdenum and vanadium give slightly higher titer values in the photochemical reduction method. During the course of investigations it was found that the use of sodium fluoride recommended by SCHÖLLENBERGER⁶ and SZEBELLÉDY⁸ in the place of phosphoric acid, gives accurate values for the estimation of iron

in presence of molybdenum, provided the Fe/Mo ratio (by wt.) is greater than 3. In the case of vanadium, however, the values were still higher, though less than with phosphoric acid. The results are given in Table 2.

Table 2

S. No.	Substance added	Concentration in Millimols	Iron taken in Millimols	Iron found in Millimols
I	Molybdenum as ammonium molybdate	0.0065	0.4748	0.4761
		0.0130	0.4748	0.4761
		0.0195	0.4748	0.4761
		0.0260	0.4748	0.4761
		0.0130	0.2374	0.2380
		0.0013	0.0237	0.0239
II	Vanadium as sodium vanadate	0.0250	0.5035	0.5070
		0.0500	0.5035	0.5070
		0.2500	0.5035	0.5110

The presence of fluoride has been found not to cause any retardation of the photochemical reduction of iron. This is of importance for analysis of iron in ores that contain fluoride. The results of photochemical reduction are given in Table 3.

Table 3

Fluoride added = 10.0 ml. of a satd. soln. of NaF

Iron taken in Millimols	Iron found in Millimols
0.4807	0.4807
0.2404	0.2388
0.1210	0.1194
0.0962	0.0962

It can thus be seen that the photochemical reduction procedure offers a rapid, accurate and easy method in situations where other reduction procedures cannot be relied upon.

Summary

It has been shown that in the photochemical reduction method for the volumetric estimation of iron, there is no interference by chromium, titanium, tungsten, molybdenum, manganese, cobalt, nickel and fluoride. This method is therefore recommended for a rapid determination of iron in alloys and ores without the elimination of these interfering ions. Vanadium, however, was found to give slightly higher values for iron.

Our thanks are due to Prof. G. GOPALA RAO for his kind interest in the work.

References

- ¹ GOPALA RAO, G., and V. MADHUSUDANA RAO: Proc. nat. Inst. Sci. India **12**, 217 (1946). — ² LANG, R., and S. GOTTLIEB: Z. analyt. Chem. **104**, 1 (1936). — ³ LANG, R., and F. KURTZ: Z. analyt. Chem. **86**, 288 (1931). — ⁴ OESPER, R. E.: Newer Methods of Volumetric Analysis, p. 168. Van Nostrand Co., New York 1938.
- ⁵ SASTRI, M. N., and L. S. SARMA: Z. anorg. allg. Chem. (in press). — ⁶ SCHÖLLENBERGER, C. J.: J. Amer. chem. Soc. **53**, 88 (1931). — ⁷ SUZUKI, S., K. HARIYAMA and M. UENO: J. chem. Soc. Japan **75**, 838 (1954). — ⁸ SZEPELLÉDY, L.: Z. analyt. Chem. **81**, 97 (1930). — ⁹ WALDEN, jr., G. H., L. P. HAMMETT and S. M. EDMONDS: J. Amer. chem. Soc. **56**, 350 (1934); cf. Z. analyt. Chem. **107**, 207 (1936).

Dr. M.N. SASTRI, Department of Chemistry, Andhra University, Waltair (South India)

Die komplexometrische Bestimmung von Zink und Cadmium in Anwesenheit größerer Mengen von Eisen

Von

H. FLASCHKA* und R. PÜSCHEL**

(Eingegangen am 24. Oktober 1955)

In einer kürzlich erschienenen Arbeit³ wurde über die komplexometrische Titration von Calcium, Magnesium, Mangan und Blei neben größeren Eisenmengen berichtet. Die Ausschaltung von bis zu 200 mg Eisen erfolgt durch dessen Überführung in einen gegen Komplexon und Eriochromschwarz T inaktiven Komplex durch Zugabe von Kaliumcyanid und Ascorbinsäure als Reduktionsmittel. Außer dem Eisen werden bei dieser Operation auch andere Metalle, soweit sie stabile Polycyanide bilden, maskiert, darunter auch Zink und Cadmium. Wie gleichzeitig und unabhängig voneinander KINNUNEN⁴ und FLASCHKA² gezeigt haben, lassen sich in ammoniakalischem Medium Zink und Cadmium durch Zusatz von Formaldehyd aus den komplexen Cyaniden in Freiheit setzen, d. h. demaskieren. Cyan und Formaldehyd reagieren hierbei unter Bildung von Glykolsäurenitril. Auf diese Weise können die beiden Metalle neben Kupfer, Nickel, Kobalt usw. bestimmt werden, deren Cyanidkomplexe gegen Formaldehyd stabil sind. Nicht untersucht wurde das Verhalten neben Eisen. Es war jedoch zu erwarten, daß die Demaskierung und anschließende komplexometrische Titration möglich sein sollte.

Die Durchführung der hier mitgeteilten Untersuchungen bestätigte die Erwartung. Allerdings war es nötig, die seinerzeit für die anderen, oben genannten Metalle gegebene Arbeitsvorschrift geringfügig abzuändern. So soll die Zugabe des Komplexons tunlichst erst nach der Bildung des Eisencyanidkomplexes erfolgen, ansonsten die Gefahr besteht, daß der Indicator später mißfarben wird. Demaskierung und komplexometrische Titration müssen bei Zimmertemperatur in der abgekühlten Lösung erfolgen. Wie dahingehende Versuche gezeigt haben, wird aus dem Eisencyanidkomplex, wie übrigens auch aus den Kupfer- und Quecksilberverbindungen, in heißer Lösung genügend Metall in Freiheit gesetzt, um den Indicator zu blockieren. Ferner ist ein zu großer Überschuß an Formaldehyd zu vermeiden, da auch hierdurch Gefahr besteht, daß Eisen frei wird.

* National Research Council, Dokki, Cairo, Ägypten.

** Institut für anorg. Technologie, Technische Hochschule, Graz.

Man vermeidet einen schädlichen Formaldehydüberschuß sehr einfach, indem man dieses Reagens langsam und tropfenweise zugibt. Ist erst alles freie Cyanid in Glykolsäurenitril übergeführt, erfolgt der Angriff auf das ans Metall gebundene Cyanid. Nun wird ein Teil des Zinks in Freiheit gesetzt und durch Reaktion mit dem Eriochromschwarz T wird die Lösung rot. Titriert man anschließend mit Komplexon, so erhält man keinen scharfen Endpunkt, die Farbe geht lediglich schleppend in ein dunkles Blauviolett über. Dies kommt einmal von der stufenweisen Dissoziation des Zinkcyanides, zum anderen aber auch von der geringen Differenz in der Stabilität zwischen dem Cyanid- und Komplexonkomplex. Setzt man einen weiteren Tropfen Formaldehyd zu, so schlägt die Farbe sofort wieder nach rein Rot um. Titrieren und Formaldehydzugabe werden nun so lange wiederholt bis der bei der Zinktitration übliche, äußerst scharfe Farbwechsel den Endpunkt anzeigt. Erneuter Formaldehydzusatz bewirkt nunmehr keine Farbänderung. Dergestalt läßt sich die Bestimmung unsicher so leiten, daß ein schädlicher Überschuß an Formaldehyd mit Sicherheit vermieden wird. Für die Cadmiumbestimmung gilt volle Analogie.

Lösungen und Reagentien. 0,100 m Komplexonlösung. 37,22 g Komplexon III (nach BLAEDEL¹ getrocknet) werden in bidestilliertem Wasser zu 1 Liter gelöst. 0,0100 m Komplexonlösung wurde durch Verdünnen der 0,1 m Lösung hergestellt.

Eriochromschwarz T Indicator. Der Farbstoff wird mit Natriumchlorid im Verhältnis 1 : 200 innigst verrieben.

Puffer p_H 10. 13,5 g Ammoniumchlorid und 88 ml konz. Ammoniak werden in Wasser zu 250 ml gelöst.

Die Metallsalzlösungen wurden aus p. a.-Präparaten hergestellt; der Gehalt wurde nach bekannten Verfahren komplexometrisch bestimmt. Kaliumcyanid fest, Ascorbinsäure fest p. a.

Formaldehyd 10%ig bzw. 3%ig. Man achte darauf, daß die Lösung keine Metalle vor allem kein Ca und Mg enthält.

Arbeitsvorschrift. Die Probelösung wird, wenn nötig durch Zugabe von Natronlauge von einem zu großen Überschuß an freier Säure befreit*. Nun setzt man spatelspitzenweise Ascorbinsäure zu, bis die Eisenfarbe verschwindet, und neutralisiert mit verdünntem Ammoniak (1 : 1) bis zum Auftreten einer Dunkelfärbung bzw. geringfügigen Bildung eines Niederschlages. Nun trägt man je nach Eisenmenge bis zu etwa 1 g festes Kaliumcyanid ein, schwenkt gut um und erhitzt langsam zum Sieden. Der Niederschlag löst sich hierbei allmählich auf und die Lösung wird heller und schließlich rein schwach gelb. Man kühlt auf Zimmertemperatur ab und verdünnt mit bidestilliertem Wasser zu etwa 150 ml. Nun kann nötigenfalls Zusatz von etwas Tironlösung zur Maskierung von Aluminium- und Titanspuren erfolgen³. Man setzt Indicator zu, so daß eine deutliche Blaufärbung resultiert und fügt noch 10 bis 15 ml Puffer bei. Nun tropft man 10%ige Formaldehydlösung ein, bis die Farbe der Lösung nach Rot umschlägt. Anschließend wird mit Komplexonlösung titriert bis

* Man halte anfänglich das Probenvolumen so klein als möglich. Erfahrungsgemäß gelingt die Maskierung des Eisens am schnellsten und besten in kleinem Volumen (etwa 20—30 ml). Damit sei nicht gesagt, daß in größeren Problemengen schlechte Resultate erzielt werden.

zum langsamen Farbwechsel nach Blauviolett. Erneute Zugabe von Formaldehyd erzeugt wieder eine klare Rotfärbung. Man titriert wieder mit Komplexonlösung, setzt Formaldehyd zu und fährt so fort, bis der Umschlag von Rot nach Blau schlagartig erfolgt, worauf weiteres Zutropfen von Formaldehyd keine Rötung mehr verursacht. Zur Verringerung des Tropfenfehlers kann man nun wieder mit etwas Zinkmaßlösung auf Rot und dann mit Komplexonlösung erneut auf Blau bringen. Man nimmt als Berechnungsgrundlage die Mittelwerte von 3—4 solchen „Pendeltitrationen“.

Berechnung: 1 ml 0,100 m Komplexonlösung entspricht 6,538 mg Zn bzw. 11,241 mg Cd.

Tabelle 1. *Bestimmung von Zink neben Eisen*

Gegeben Zn	mg Fe	Gefunden mg Zn	Differenz mg Zn
32,74	5	32,75	+ 0,01
	10	32,70	— 0,04
13,10	20	13,17	+ 0,07
	40	13,18	+ 0,08
26,19	40	26,13	— 0,06
	50	26,15	— 0,04
	60	26,27	+ 0,08
32,74	60	32,70	— 0,04
19,64	60	19,67	+ 0,03
132,10	80	132,18	+ 0,08
26,19	130	26,08	— 0,11
32,52	130	32,66	+ 0,14

Die Genauigkeit der Zinkbestimmung ist sehr hoch und liegt innerhalb der Tropfengrenze der Titration. Über die Bestimmung von Zink neben selbst recht beträchtlichen Mengen von Eisen informiert Tab. 1. Die Resultate bei der Titration von Cadmium liegen genau so gut wie die Zinkwerte. Eine Auswahl aus einer großen Reihe von Werten bringt Tab. 2.

Tabelle 2. *Bestimmung von Cadmium neben Eisen*

Gegeben Cd	mg Fe	Gefunden mg Cd	Differenz mg Cd
28,10	5	28,19	+ 0,09
26,14	20	26,02	— 0,12
	30	26,11	— 0,03
	80	26,09	— 0,05
36,46	130	36,48	+ 0,02

Natürlich kann man in der vollmaskierten Lösung vor der Demaskierung von Zink oder/und Cadmium die Bestimmung von Calcium, Magnesium, Mangan, Blei oder Indium durchführen, wie es in der schon erwähnten früheren Arbeit beschrieben wurde². Bei der Bestimmung von Blei gibt man zweckmäßig am Anfang eine auf die Bleimenge überschüssig berechnete Komplexonmenge zu und titriert den Überschuß mit Magnesium-

lösung zurück. Die Rücktitration soll zur Verschärfung des Endpunktes bei etwa 60° C durchgeführt werden. Vermutlich wird man bei Verwendung einer Mangansalzlösung zur Rücktitration auch in der Kälte arbeiten können und einen äußerst scharfen Endpunkt erhalten, wie dies in jüngster Zeit KINNUNEN⁵ erprobt und vorgeschlagen hat. Nach der Titration des Bleis (bzw. der anderen genannten Metall-Ionen), wobei man sich zweckmäßig zur Verringerung des Tropfenfehlers auch der „Pendeltitration“ bedient, erfolgt Demaskierung und Titration von Zink und Cadmium.

Für die Bestimmung von Blei und Zink nebeneinander nach der Maskierung von Eisen sind einige Werte in Tab. 3 angeführt.

Tabelle 3. *Bestimmung von Blei und Zink neben Eisen*

Gegeben Fe	mg		Gefunden mg Pb	mg Pb	mg Zn	mg Zn
	Pb	Zn				
5	19,80	13,10	19,83	+ 0,03	13,16	+ 0,06
20	21,29		21,34	+ 0,05	13,16	+ 0,06
30	20,98	13,20	20,87	− 0,11	13,17	− 0,03
30			20,92	− 0,06	13,18	− 0,02
50			20,87	− 0,11	13,16	− 0,04
80	21,08		21,14	− 0,06	13,17	− 0,03
80	20,88		20,83	− 0,05	13,21	+ 0,01
130			20,94	+ 0,06	13,21	+ 0,01

Tabelle 4. *Mikrobestimmungen von Blei und Zink neben Eisen*

Gegeben Fe	mg		Gefunden mg Pb	$\Delta \mu\text{g Pb}$	mg Zn	$\Delta \mu\text{g Zn}$
	Pb	Zn				
0	1,12	1,998	1,12	± 0	2,007	+ 9
5,1		2,004	1,13	+ 10	2,020	+ 16
10,2		1,998	1,13	+ 10	1,989	− 9
20,4			1,06	− 60	1,996	− 2
30,6			1,12	− 0	2,000	+ 2
40,8			1,13	+ 10	2,000	+ 2
51,0			1,10	− 20	1,991	− 7

Die Titrationen geben auch bei sehr kleinen Metallmengen im Mikromaßstab unter lediglicher, entsprechender Verminderung der zugesetzten Reagentien vorzügliche Resultate, wie die Tab. 4 nachweist. Man titriert mit 0,01 m Komplexonlösung und demaskiert mit 3%igem Formaldehyd. Das Verhältnis Zink bzw. Blei zu Eisen liegt bei der Mikrobestimmung sogar noch günstiger. Lag es bei der Makrotitration bei Pb : Fe = 1 : 6 und Zn : Fe = 1 : 20, so steigen die Werte bei der Mikrobestimmung auf 1 : 25 bzw. 1 : 80 an, wenn man jeweils 1 ml Verbrauch an Maßlösung annimmt.

Es ist zu erwarten, daß sich das Verfahren in der Praxis bei verschiedenen Analysen gut verwenden lassen wird. Sollte das Verhältnis Metall zu Eisen zu ungünstig liegen, ist natürlich eine Vortrennung durchzuführen (z. B. bei Schlacken). Man gewinnt hierbei den erheblichen Vorteil, daß die Trennung keineswegs so rigoros und quantitativ gemacht werden muß wie bei den Normalverfahren. Man kann mit einer einzigen groben Trennung das Auslangen finden, sofern nur hierbei das Verhältnis in die oben angeführten Grenzen gebracht wird. Diesbezügliche weitere Untersuchungen haben dies klar erwiesen.

Zusammenfassung

Es wird gezeigt, daß man nach Maskierung aller Cyanidbildner, inklusive größerer Eisenmengen, durch Zugabe von Kaliumcyanid und Ascorbinsäure, Zink und Cadmium mittels Formaldehyd selektiv demaskieren und damit gegen Eriochromschwarz T mit Komplexon III-lösung titrierbar machen kann. Allenfalls anwesendes Calcium, Magnesium, Mangan, Blei oder Indium lassen sich vor der Demaskierung von Zink und Cadmium komplexometrisch bestimmen. Die Resultate sind sehr genau und liegen innerhalb der Tropfenfehler der Titration. Auf die Bedeutung des neuen Verfahrens für die praktische Analyse (Schlacken usw.) wird verwiesen.

Seitens der Firmen Riedel-de Haën, Seelze, Hannover, und B. Siegfried, Zofingen, Schweiz, wurden uns für die Durchführung der Arbeit Chemikalien freundlichst zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle unseren herzlichsten Dank aussprechen wollen.

Literatur

¹ BLAEDEL, W. J., and H. T. KNIGHT: *Analyt. Chemistry* **26**, 741 (1954). — ² FLASCHKA, H.: *diese Z.* **138**, 332 (1953). — ³ FLASCHKA, H., u. R. PÜSCHEL: *diese Z.* **143**, 330 (1954). — ⁴ KINNUNEN, J., and B. MERIKANTO: *Chemist-Analyst* **41**, 76 (1952); vgl. *diese Z.* **143**, 212 (1954). — ⁵ KINNUNEN, J., and B. WENNERSTRAND: *Chemist-Analyst* **44**, 33 (1955); vgl. *diese Z.* **149**, 137 (1956).

Prof. Dr. H. FLASCHKA, dzt. National Research Council
Sh. al Tahrir, Dokki, Cairo, Ägypten

Aus dem Institut für Tierernährungslehre an der Landw. Hochschule Hohenheim
(Direktor: Prof. Dr. Dr. W. WÖHLBIER)

Flammenphotometrische Bestimmung von Kalium und Natrium in Heu und anderen pflanzlichen Substanzen

Von

W. OELSCHLÄGER

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 24. Oktober 1955)

Die Bestimmung von Natrium und vor allem von Kalium kann man besonders bei Serienuntersuchungen sehr schnell nach der flammenphotometrischen Methode^{1, 7} durchführen, wobei man jedoch bei der Analyse des Natriums zwei wesentliche Punkte berücksichtigen muß, da andernfalls Fehler von einem Vielfachen des Ergebnisses auftreten können. Die relativ gute Konstanz der Flammenemission ermöglicht infolge der leichten Anregung dieser beiden Elemente eine direkte photoelektrische Messung. Für die Analysen ist Leuchtgas dem Wasserstoff und Acetylen vorzuziehen, weil auf Grund der hierdurch erzeugten niedrigeren Temperatur ein linienärmeres Spektrum entsteht. Außerdem werden andere Elemente, mit Ausnahme von Calcium, nicht meßbar angeregt.

Die Genauigkeit der Bestimmungen wird durch die Schwankungen der Zerstäubung beeinflusst, die auch bei konstantem Preßluftdruck auftreten⁶. Die langsamen Änderungen der Flammenemission stehen offenbar in Zusammenhang mit der Bildung von Tropfen oder Wasserhäutchen an den Wänden der Leitungen zwischen Zerstäuber und Brenner. Durch die Flüssigkeitsansammlungen in den Leitungen wird die Menge oder der Dispersitätszustand des der Flamme zugeführten Nebels beeinflusst. Aus diesem Grunde wird eine bessere Reproduzierbarkeit der Messungen erhalten, wenn der Nebel, wie dies in den neueren Geräten der Fall ist, unmittelbar in die Flamme eingeblasen wird⁹. Um einen möglichst geringen Lichtabfall während der Messungen zu haben, belichtet man das Photoelement zuvor etwa 15 min⁵. Dann erfolgt nach vorhergegangener Eichung mit Lösungen bekannter Konzentration die Bestimmung der Probelösungen, wobei auf konstante Gaszusammensetzung und gleichbleibenden Gasdruck geachtet werden muß. Der weitere Lichtabfall wird mit einem Regelwiderstand kompensiert und zwar nach Messung von etwa jeweils 5 Proben mit Hilfe einer der Eichlösungen.

Während diese Störeinflüsse bzw. die dadurch hervorgerufenen Fehler bei Beachtung obiger Punkte auch bei den älteren Flammenphotometern relativ sehr gering sind, haben die zwei folgenden Faktoren eine erhebliche

Wirkung auf die Genauigkeit der Bestimmungen und müssen daher berücksichtigt bzw. eliminiert werden.

Die zur spektralen Trennung der Emissionslinien bzw. Emissionsbanden benutzten Lichtfilter zeigen eine gewisse Fehldurchlässigkeit. Aus diesem Grunde muß man Calcium bei der Bestimmung von Natrium in Heu zuvor abtrennen, da das Na-Lichtfilter eine relativ große Fehldurchlässigkeit für die gelbe Ca-Bande zwischen 600 und 650 $m\mu$ hat. In Substanzen mit umgekehrtem Verhältnis, in denen also viel Natrium und sehr wenig Calcium enthalten ist (z. B. in Blutserum), braucht diese Abtrennung nicht durchgeführt zu werden, da hierdurch kein meßbarer Einfluß ausgeübt wird. Auch bei der Bestimmung von Kalium in Heu ist diese Abtrennung selbst bei Anwendung eines gewöhnlichen Farbfilter entgegen einigen Angaben in der Literatur nicht notwendig, da sogar so hohe Ca-Gehalte, wie sie in Heu nie enthalten sind (2% Ca), auch dann noch keinen Einfluß ausüben, wenn der K-Gehalt sehr niedrig ist (0,25% K). Die Entfernung des Calciums führt man am besten durch Fällung als Oxalat in acetatgepufferter Lösung und folgender Filtration durch. — Neben dieser Fehldurchlässigkeit, die sich leicht und schnell beheben läßt, kann diejenige, welche je nach der zu untersuchenden Probe durch die beiden Alkalien hervorgerufen werden kann, eine erhebliche Bedeutung für die Genauigkeit haben. Um die Wirkung möglichst gering zu halten, ist es bei der Na-Bestimmung unbedingt notwendig, anstelle der gewöhnlichen Farbfilter z. B. das wesentlich bessere SCHOTTsche Interferenzfilter SJK 589a zu verwenden. Trotz der dadurch erreichten erheblichen Verbesserung ist eine gewisse Fehldurchlässigkeit dann in Rechnung zu stellen, wenn neben dem zu bestimmenden Natrium größere Gehalte von Kalium in der Lösung vorhanden sind. Während also bei der Bestimmung von Natrium in einer Heuäschelösung trotz Anwendung eines Interferenzfilters der hierdurch hervorgerufene Fehler recht beachtlich ist (Tab. 1, S. 192), wird andererseits bei der Bestimmung des Kaliums selbst bei Verwendung eines gewöhnlichen K-Farbglasses kein meßbarer Einfluß ausgeübt. Genau umgekehrt liegen die Verhältnisse bei der Bestimmung der Alkalien in Blutserum⁶, da dort sehr viel Natrium und nur sehr wenig Kalium enthalten sind.

Der 2. Faktor, durch den die Genauigkeit der Analyse ebenfalls beeinträchtigt werden kann, ist die gegenseitige Anregung der beiden Alkalien hinsichtlich der Emission^{2, 3, 4, 8}. In der Leuchtgasflamme tritt diese Erscheinung etwas weniger auf, als in der heißeren Wasserstoff- und vor allem in der Acetylenflamme. Wie bei der Fehldurchlässigkeit, tritt auch durch diese Erscheinung dann kein meßbarer Einfluß auf, wenn das zu bestimmende Alkali gegenüber dem anderen in großem Überschuß vorhanden ist. Andererseits kann im umgekehrten Fall der hierdurch hervorgerufene Fehler sehr beachtlich sein (Tab. 1).

Tabelle 1. *Durch Fehldurchlässigkeit des Kaliums und gegenseitiger Beeinflussung der beiden Alkalien vorgetäuschte Na-Gehalte. Verwendung von Leuchtgas und eines Interferenzfilters SJF 589a*

Im 100 ml-Meßkolben sind 5 ml 6 n Salzsäure und folgende Mengen Alkalien enthalten:		Vorgetäuschte Mengen Natrium durch:		
		Fehldurchlässigkeit und gegenseitiger Beeinflussung mg	Fehldurch- lässigkeit mg	Gegenseitige Beeinflussung mg
mg Na	mg K			
0,1	20	0,51	0,50	0,01
0,1	40	0,80	0,78	0,02
0,1	60	1,01	0,99	0,02
0,1	80	1,18	1,16	0,02
0,5	20	0,59	0,50	0,09
0,5	40	0,87	0,78	0,09
0,5	60	1,10	0,99	0,11
0,5	80	1,26	1,16	0,10
1,0	20	0,70	0,50	0,20
1,0	40	0,96	0,78	0,18
1,0	60	1,18	0,99	0,19
1,0	80	1,34	1,16	0,18

Die Beeinflussung von Kalium durch Natrium kann also innerhalb der in Heu vorkommenden Konzentrationsbereiche vernachlässigt werden. Andererseits ist jedoch die Beeinflussung von Natrium durch Kalium beträchtlich. Um nun die vorgetäuschten Na-Gehalte, die einmal durch die Fehldurchlässigkeit und andererseits durch die gegenseitige Beeinflussung der beiden Alkalien hervorgerufen werden, zu erfassen, wurden folgende Versuche durchgeführt:

Im Flammenphotometer nach RIEHM-LANGE wurden Lösungen, die jeweils 5 ml 6 n Salzsäure und 20, 40, 60 und 80 mg Kalium als Kaliumchlorid p. a. je 100 ml enthielten, unter Benutzung eines Na-Interferenzfilters SJF 589a zerstäubt. Diese zugesetzten K-Mengen entsprechen bei Anwendung einer Heuaschelösung aus 2 g Heu 1, 2, 3 und 4% K. Die mit diesen Lösungen sich ergebenden Galvanometerausschläge wurden mit denjenigen verglichen, welche bei Aufstellung unten stehender Na- Eichkurve erhalten wurden. In Spalte 4 der Tab. 1 sind die durch die Fehldurchlässigkeit vorgetäuschten Na-Mengen vermerkt. Der Einfluß des Natriums, das im KCl p. a. als Verunreinigung enthalten ist, kann vernachlässigt werden, da in einer Lösung, die 20 mg Kalium enthält, nur etwa 4 μ g Natrium enthalten sind. Durch Differenz der vorgetäuschten Na-Mengen, die sich bei der Fehldurchlässigkeit ergaben (Tab. 1, Spalte 4) und denjenigen, welche nach Abzug des zugesetzten Natriums gefunden wurden (Spalte 3), ergeben sich die durch die gegenseitige Anregung verursachten bzw. vorgetäuschten Na-Mengen in Spalte 5.

Wie man aus Tab. 1 ersieht, gehen bei den in einer Heuaschelösung etwa gültigen Konzentrationen die vorgetäuschten Na-Mengen, die durch die Fehldurchlässigkeit des Na-Interferenzfilters hervorgerufen werden, nicht parallel mit den zunehmenden K-Gehalten, sondern werden entsprechend geringer. Andererseits ist die vorgetäuschte Na-Menge, die

durch die gegenseitige Beeinflussung der Alkalimetalle entsteht, in denjenigen Lösungen, in welchen die gleiche Na-Menge enthalten ist, trotz ansteigender K-Gehalte ziemlich konstant. Durch die zunehmenden Na-Mengen werden die durch die gegenseitige Beeinflussung der beiden Alkalien vorgetäuschten Na-Gehalte entsprechend erhöht.

Bei der flammenphotometrischen Analyse von Kalium und Natrium in einer Heuaschelösung, führt man demzufolge zunächst die K-Bestimmung durch. Diese wird, wie oben erwähnt, von keinen anderen Elementen gestört. Dann folgt die Na-Bestimmung, wobei Calcium entfernt und die Konzentration des Kaliums berücksichtigt werden muß. Hierzu werden Na-Eichkurven mit steigenden K-Gehalten aufgestellt. Diese zeigen den Zusammenhang zwischen Photostrom und Konzentration der Analyselemente an. Dabei wird die Fehldurchlässigkeit des Na-Filters und die gegenseitige Beeinflussung der beiden Alkalien von selbst berücksichtigt. Die Konzentration des Kaliums führt man als Parameter ein⁶ (Abb. 1). Nach Aufstellung der Eichkurven genügt für die Nacheichung bzw. für spätere Messungen die Festlegung eines einzigen Punktes.

Zur Prüfung der Na-Bestimmungsmethode wurde eine synthetische Lösung der gewöhnlichsten Mineralbestandteile eines Heues hergestellt, zu der jedoch erst nach Ausfällung des Calciums gewisse Mengen Natrium und Kalium zugegeben wurden. Man bereitete eine Lösung, die in 500 ml 5,5 g Calciumchlorid ($\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$), 2,5 g Magnesiumsulfat ($\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$), 1,1 g sek. Ammoniumphosphat, 0,1 g Eisen(III)-chlorid ($\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$), 0,18 g Aluminiumchlorid ($\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$), 0,04 g Mangan(II)-sulfat ($\text{MnSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$), 0,004 g Kupfersulfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) nebst 40 ml 6n Salzsäure enthält. Dies entspricht einem Heu mit 1% Ca, 0,25% Mg, 0,3% P, 0,02% Fe, 0,02% Al, 0,01% Mn und 0,001% Cu. Von dieser Lösung wurden 10 ml (= 2 g Heu) verwandt, in ein 250 ml-Becherglas gebracht und nach Verdünnen mit etwa 20 ml Wasser mit 5 ml gesättigter Ammoniumoxalatlösung versetzt. Dann gab man 5 ml 20%ige Ammoniumacetatlösung zu, kochte kurz auf und filtrierte nach etwa 2stündigem Stehen bei Zimmertemperatur durch ein Hartbandfilter in einen 100 ml-Meßkolben. Nach Auswaschen des Filters und Becherglases mit 20 ml verdünnter Ammoniumoxalatlösung (2 Teile gesättigte Lösung + 100 Teile Wasser) wurden 5 ml 6 n Salzsäure zugegeben. Zu den so hergestellten Lösungen wurden dann die in Tab. 2 vermerkten Na- bzw. K-Gehalte gegeben und

Tabelle 2. Prüfung der Na-Bestimmungsmethode an einer synthetischen Lösung der gewöhnlichsten Mineralbestandteile eines Heues.

Angewandt 10 ml Heuaschenlösung entsprechend 2 g Heu

Zugabe an Alkalien		Gefunden mg Na	Zugabe an Alkalien		Gefunden mg Na
mg Na	mg K*		mg Na	mg K*	
0	0	0,09	0,60	60	0,62
0,60	20	0,59	1,20	60	1,23
1,20	20	1,19	0,60	80	0,60
0,60	40	0,61	1,20	80	1,21
1,20	40	1,20			

* Die zugegebenen K-Gehalte von 20, 40, 60 und 80 mg K entsprechen bei Anwendung einer Lösung, die 2 g Heu enthält, 1%, 2%, 3% und 4% K.

hierauf mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Die Lösungen, die zur Aufstellung der hierfür benötigten Eichkurven hergestellt werden müssen, sind unten (Bestimmung von Natrium) angegeben.

Wie man aus Tab. 2 (S. 193) ersehen kann, werden die Mengen des zugegebenen Natriums wiedergefunden, wenn die am Galvanometer sich ergebenden Ausschläge auf den in Abb. 1 als Parameter aufgetragenen Eichkurven abgelesen werden.

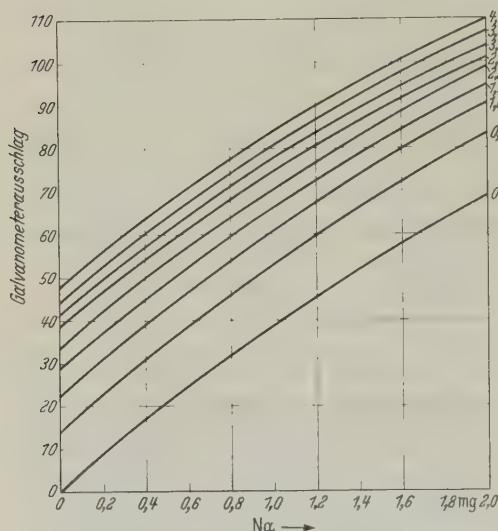


Abb. 1. Eichkurven zur Natriumbestimmung im Heu

Die in 10 ml der synthetischen Heuaschelösung vorhandenen Alkalien ergeben einen Na-Wert von 0,09 mg. Dieser Betrag ist in der letzten Spalte bereits abgezogen. Zu den Lösungen, die zur Herstellung der Eichkurven benötigt werden, müssen die zur Fällung des Calciums benötigten Lösungen ebenfalls zugegeben werden, da diese einen Ausschlag ergeben, der etwa 0,01 mg Natrium entspricht.

Arbeitsvorschriften

Kaliumbestimmung

Standardlösung. Man löst 0,9534 g Kaliumchlorid im 100 ml-Meßkolben in Wasser, gibt etwa 5 ml konz. Salzsäure zu und füllt mit Wasser bis zur Marke auf. 1 ml der Lösung entspricht 5 mg K.

Bestimmung. Eine aus 2 g Heu hergestellte salzsaure Lösung bringt man in einen 100 ml-Meßkolben, den man mit Wasser bis zur Marke auffüllt. Nach Durchmischen der Lösung wird der K-Gehalt flammenphotometrisch bestimmt, wobei man den am Galvanometer abgelesenen Ausschlag mit denjenigen der Eichlösungen vergleicht.

Zur Aufstellung der Eichkurve versetzt man 1, 3, 5 — 15 ml der obigen Standardlösung in 100 ml-Meßkolben mit je etwa 2 ml 6 n Salzsäure, füllt mit Wasser bis zur Marke auf, durchmischt und prüft flammenphotometrisch.

Natriumbestimmung

1. **Na-Standardlösung.** 0,5084 g Natriumchlorid wird im 1000 ml-Meßkolben mit Wasser gelöst und hiermit bis zur Marke aufgefüllt. 1 ml entspricht 0,2 mg Natrium.

2. **K-Standardlösung.** 3,814 g Kaliumchlorid werden im 200 ml-Meßkolben mit Wasser gelöst und hiermit bis zur Marke aufgefüllt. 1 ml entspricht 10 mg K.

Bestimmung. Eine aus 2 g Heu hergestellte salzsaure Lösung bringt man in ein 250 ml-Becherglas, gibt etwa 20 ml Wasser und 5 ml gesättigte Ammoniumoxalatlösung zu. Dann versetzt man die Lösung mit 5 ml 20%iger Ammoniumacetatlösung, läßt diese kurz aufkochen und filtriert nach etwa 2 stündigem Stehen bei Zimmertemperatur durch ein Hartbandfilter. Filter und Becherglas wäscht man mit 10 ml

verdünnter Ammoniumoxalatlösung (2 Teile gesättigte Lösung + 100 Teile Wasser), gibt 5 ml 6 n Salzsäure zu und bestimmt den Na-Gehalt mit dem Flammenphotometer.

Zur Aufstellung der in Abb. 1 gezeichneten Eichkurven dienen die obigen Standardlösungen. Von der Na-Standardlösung werden 0,5—1,5—3,0—4,5—6,0—8,0 und 10,0 ml in 100 ml-Meßkolben gebracht, hierzu 5 ml gesättigte Ammoniumoxalat-, 5 ml 20%ige Ammoniumacetat-, 10 ml verdünnte Ammoniumoxalatlösung (2 Teile gesättigte Lösung + 100 Teile Wasser) und 5 ml 6 n Salzsäure zugegeben und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Hierauf wird die Lösung durchgemischt und wie oben bestimmt. Zur Aufstellung der Parameterkurven werden von der Na-Standardlösung jeweils 0,5—3,0—6,0 und 10,0 ml entnommen, hierzu 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 und 8 ml der K-Standardlösung und obige Mengen Ammoniumoxalat-, Ammoniumacetatlösung und 6 n Salzsäure zugegeben. Die zugegebenen Mengen entsprechen bei Anwendung einer 2 g Heu enthaltenden Lösung 0,5%, 1%, 1,5%, 2%, 2,5%, 3%, 3,5% und 4% K. Um bei späteren Messungen dieselben Eichkurven anwenden zu können, genügt die Festlegung eines einzigen Punktes (z. B. 3,0 ml Na- + 1 ml K-Standardlösung).

Diese Eichkurven können auch für andere pflanzliche Substanzen angewandt werden. Bei der Untersuchung anderer biologischer Substanzen müssen entsprechende Eichkurven aufgenommen werden.

Literatur

¹ BELKE, J., u. A. DIERKESMANN: Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. **205**, 629 (1948). — ² HERMANN, R.: Z. ges. exp. Med. **118**, 187 (1952). — ³ HÜBENER, H. J.: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **289**, 188 (1952). — ⁴ HÜBENER, H. J., H. J. KREUZIGER, H. HEINTZ u. M. KOCH: Z. ges. exp. Med. **119**, 523 (1952). — ⁵ KÜHNS, K., u. G. MÜLLER: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **294**, 86 (1953/54); vgl. diese Z. **144**, 129 (1955). — ⁶ VAN OER, A., u. H. J. HÖFERT: Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. **214**, 109 (1951). — ⁷ RIEHM, H.: Diese Z. **128**, 249 (1948). — ⁸ VON SCHÖNBERG, W. D.: Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. **214**, 358 (1952). — ⁹ WEICHSELBAUM, T. E., and P. L. VARNEY: Proc. Soc. exp. Biol. Med. **71**, 570 (1949).

Dr. W. OELSCHLÄGER, Institut für Tierernährungslehre
der Landwirtschaftlichen Hochschule Stuttgart-Hohenheim

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien

Potentiometrische Titrations unter Ausnutzung der katalytischen Zersetzung des Wasserstoffperoxyds an der Platinelektrode beschreibt I. E. FLIS¹. Wenn man der zu analysierenden Lösung 2—3 ml 3%iges Wasserstoffperoxyd hinzufügt und potentiometrisch titriert, scheidet sich an der Pt-Elektrode Sauerstoff aus; das Potential einer solchen Elektrode ändert sich linear mit dem p_H -Wert der Lösung, und zwar um etwa 0,055 V je p_H -Einheit. Es liegt um 0,25 V unterhalb der Wasserstoff-

¹ Ž. anal. Chim. **10**, 38—43 (1955) [Russisch]. Technol. Molotow-Inst., Leningrad.

Null- und um 0,4 V unterhalb der Sauerstoff-Elektrode. — Mit dieser H_2O_2 -Elektrode können Hypochlorite und Chlorite titriert werden. — *Hypochlorite*. Man titriert einen aliquoten Teil der zu untersuchenden Lösung mit 0,1 n Schwefelsäure an einer gewöhnlichen Platinelektrode. Der erste langsame Anstieg des Potentials bis zum ersten Sprung entspricht den Millilitern Säure, die zur Titration des Alkalis verbraucht werden. Enthält die Lösung auch Carbonate, so ist der nachfolgende Sprung nicht steil genug, außerdem überlagert sich die Verwandlung der Hydrogencarbonate in Carbonate auf den ersten langsamen Anstieg. Man titriert bis zum zweiten Potentialsprung und erhält dann die Summe $a + b + c$ der Milliliter Säure für die Neutralisation des Alkalis, der Carbonate und die Freisetzung der unterchlorigen Säure. Sodann setzt man zu einer zweiten Probe 2–3 ml Wasserstoffperoxyd hinzu und titriert bis zum ersten Sprung ($= a + b/2$), sodann bis zum zweiten Sprung ($b/2$). Aus den 3 Werten werden a , b und c bestimmt. (Hypochlorit wird durch H_2O_2 nach der Gleichung $\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ zersetzt, ohne Säure zu verbrauchen.) — *Chlorite* können mit Glas- oder H_2O_2 -Elektrode titriert werden. Der erste Sprung führt bis zur Neutralisation von Alkalihydroxyd und Umwandlung von CO_3^{2-} in Hydrogencarbonat, der zweite bis zur völligen Neutralisation der Carbonate. Beleganalysen bestätigen die Brauchbarkeit des Verfahrens und der H_2O_2 -Elektrode.

I. E. FLIS und Ž. L. VERT¹ berichten über die *potentiometrische Bestimmung von $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -Ionen und starken Säuren nebeneinander*. Die Titration saurer dichromathaltiger Lösungen direkt mit Alkali ergibt keine richtigen Werte. Auch die Verwendung der Wasserstoffperoxydelektrode² bei der Titration saurer Dichromatlösungen ist nicht angängig, da Wasserstoffperoxyd mit (Di-)Chromat reagiert. Genaue Werte werden hingegen erhalten, wenn die Dichromatlösung durch carbonatfreie Lauge in eine Chromatlösung verwandelt und ein wenig übertitriert wird (demnach schwach alkalisch wird). Sodann werden 3–5 ml 3%ige Wasserstoffperoxyd zugegeben und mit glatter Pt-(Indicator)-Elektrode gegen die gesätt. Kalomel-(Vergleichs)-Elektrode mit Säure zurücktitriert. Die ersten Milliliter Säure bis zum ersten Potentialsprung neutralisieren den Alkaliüberschuß; der sodann folgende langsamere Anstieg entspricht der Verwandlung des Chromats in Dichromat bis zum zweiten Potentialsprung. Der Überschuß an freier Säure der Prüflösung (frei, d. h. über die Dichromatbildung hinaus vorhanden) wird aus der Differenz der potentiometrischen Titrationen der zugesetzten Alkalimenge minus Milliliter Säure bis zum zweiten Potentialsprung (Prüflösung) errechnet. Ein Carbonatgehalt der angewandten Lauge kann eine Fehlerquelle bilden. A. VON WILPERT

Über die Theorie und die Anwendung der Komplexbildner gibt M. SOLIVA³ einen umfassenden Übersichtbericht. Nach Besprechung der Valenz- und Koordinationsbindung, der Nomenklatur und Terminologie von Koordinationsverbindungen werden die ringbildenden Komplexe (Chelate) behandelt. Unter ihren Anwendungen finden besonders die auf pharmazeutisch-chemischen Gebiet Berücksichtigung. Dazu gehören die komplexometrischen Titrationen, die Komplexe als Maskierungsmittel und ferner die schon lange bekannten Bestimmungen, die auf der Abscheidung und Messung der sogenannten „innerkomplexen Metallverbindungen“ beruhen. In einem weiteren Kapitel finden die ausgedehnten galenischen

¹ Ž. anal. Chim. **10**, 44–46 (1955) [Russisch]. Technol. Molotow-Inst., Leningrad.

² FLIS, I. E.: Ž. anal. Chim. **10**, 38 (1955); vgl. das vorstehende Referat.

³ Schweiz. Apotheker-Ztg. **93**, 109–117, 127–134, 144–149 (1955). Eidg. Techn. Hochschule Zürich.

und technischen Anwendungen der Komplexzone Berücksichtigung. Das letzte Kapitel behandelt die Bedeutung der Komplexbildner in der Biochemie und Biologie (40 Literaturhinweise).

H. KURTENACKER

Anwendung von Komplexverbindungen in der Maßanalyse. In einer Reihe von (einfachen) Gleichungen wird von K. B. JACIMIRSKI¹ das Gebiet der Komplexbildung erfaßt und gezeigt, daß die direkte Titration bei ihrer Anwendung vom Wert der Instabilitätskonstante der betreffenden Komplexverbindung, von der Konzentration der Reagentien zu Beginn der Titration sowie vom p_H -Wert der Lösung abhängt. Die Grenzwerte dieser Konstanten können bei gegebener Titrationsgenauigkeit berechnet werden. Die Gleichgewichtskonstanten sowie die Konzentrationen der Reagentien bestimmen auch die Möglichkeit der Maskierung einer Reaktion, d. h. die Überführung von Ionen in Komplexe, die die betreffende Titrationsreaktion nicht stören. Die Komplexbildung sowie die Ausfällung eines komplexen Ions wird (das gilt auch für instabile Komplexe) durch das Löslichkeitsprodukt bestimmt. Die entwickelten Gleichungen ermöglichen z. B. die Berechnung des kleinsten p_H -Wertes, bei welchem gegebene Kationen erfolgreich mit Äthylendiamintetraacetat titriert werden können. (Vgl. Tab. 1).

Tabelle 1. *Kleinste p_H -Werte für die Titration von Kationen mit Äthylendiamintetraacetat (Y^{4-}). (K — Instabilitätskonstante der Komplexe mit Y^{4-}). C = 0,1 m*

Kation	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Hg ²⁺	Co ²⁺	Cd ²⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺
p_K	8,7	11,1	13,5	14,2	15,7	16,1	16,5	16,7	18,4	18,4
Kleinster p_H -Wert	9,3	6,9	4,9	4,5	3,8	3,5	3,4	3,3	2,4	2,4

Ferner kann man auf Grund der Gleichungen die Möglichkeit einer Maskierung, d. h. Ausscheidung störender Ionen durch Komplexbildung beurteilen. Als Beispiel werden die bei dieser Berechnung als bekannt vorauszusetzenden Instabilitätskonstanten (die negativen Logarithmen der Dissoziationskonstanten p_K) für 14 Zn-Komplexe angeführt, aus welchen Werten die Möglichkeit von Maskierungen abgelesen werden kann. Endlich wird die Möglichkeit der Verwendung von gefärbten Komplexverbindungen als Indikatoren zur Bestimmung des Endpunktes der Titration diskutiert. Der Indicator darf naturgemäß keine bedeutenden Mengen des zu titrierenden Ions binden. Zum Erfolg einer Titration gehört eine um das 1000fache verminderte Konzentration des zu titrierenden Ions beim Endpunkt.

A. VON WILPERT

Über funktionell-analytische Gruppen, die für Eisen und Wismut spezifisch sind, bringt N. M. TURKEVIČ² eine kurze Untersuchung. Eine für beide Metalle gemeinsame funktionell-analytische Gruppe ist die Thioamidgruppe $-C(SH)-N-$, die mit Bi^{III} gelbe, mit Fe^{III} rote bis rotbraune Färbungen hervorruft. Acylieren bringt die funktionell-analytische Eigenschaft zum Verschwinden, deren Spezifität in ihrer Fähigkeit zu tautomeren Umwandlungen besteht. Für Fe³⁺ werden noch die Gruppen $-NH-C(:NOH)-$ (Lilafärbung) und $-CO-C(SH)=$ (Blaufärbung) angeführt, für Bi die (nicht acylierte) Amingruppe $-N=$, die in nichtwäßrigen Lösungen zu schwerlöslichen Ammoniakaten führt. — Weitere Betrachtungen beziehen sich auf die auxochrome Wirkung von Derivaten dieser Gruppen sowie auf weitere Beispiele von Farbreaktionen oder Bildung von schwerlöslichen Niederschlägen beim Zusammenbringen organischer Stoffe mit Fe³⁺ und Bi³⁺.

A. VON WILPERT

¹ Ž. anal. Chim. 10, 94—99 (1955) [Russisch]. Chem.-technol. Inst., Iwanowo.

² Ž. anal. Chim. 10, 47—50 (1955) [Russisch]. Staatl. Med. Inst., Lwow (UdSSR).

abhängt, wie die Wärme von ihnen durch das sie umgebende Gas abgeleitet wird. Da der Widerstand jedes Drahtes von einer Temperatur abhängt, kann ihr Beitrag zu dem Stromkreis auf der WHEATSTONESchen Brücke durch diese Variable bestimmt werden. Der Apparat wird von den Verff. zur kontinuierlichen Sauerstoffbestimmung in der Atemluft von Säuglingen benutzt. Vor der Analyse werden die Feuchtigkeit und das Kohlendioxyd aus der Probe durch Ausfrieren und Absorption in Chlorcalcium und Natronkalk entfernt.

H. KURTENACKER

Unbewußte individuelle Schätzungsanomalien beim Wägen und ihre Auswirkung auf die Genauigkeit der Mikroanalysen untersucht H. GYSEL¹. Die Untersuchungen werden an aperiodischen Waagen mit Ablesung bei stillstehendem Zeiger ausgeführt. Bei der Schätzung der Mikrogramme auf Mikrowaagen besteht die Möglichkeit der Unterteilung nach Zahlen von 0—9, wobei man bei einer genügend großen Zahl von Wägungen erwarten sollte, daß alle Zahlen zu gleichen Teilen berücksichtigt werden. Es zeigt sich aber, daß dies durchaus nicht der Fall ist. Vielmehr beobachtet man eine ausgesprochene Bevorzugung gewisser Zahlen. Es handelt sich um eine unbewußte, subjektive, beharrlich beibehaltene Zahlenauslese oder Zahlenwahl. Die graphische Darstellung der Schätzungszahlen-Statistiken weist darauf hin, daß die Zahlen 0—2—8, etwas weniger die Zahl 5 bevorzugt und dementsprechend die anderen Zahlen vernachlässigt werden. Der Verf. macht verschiedene Vorschläge (Nonius, weitergehende Unterteilung der Skalen), um Verbesserungen in bezug auf das Schätzen zu erreichen. Diese Fehler können sich insbesondere bei einwaageempfindlichen Mikroanalysen ungünstig auswirken, bei welchen im Laufe des Analysenganges öfter gewogen werden muß. Die Abweichungen in den Analysenwerten können 0,25% erreichen. Ultramikroanalysen sind ohne verbesserte Waagen (Ultramikrowaagen) wegen der individuellen Ablesefehler nicht durchführbar.

A. SCHLEICHER

Als Verbesserung der Soxhlet-Extraktionsapparatur schlägt K. SCHWARZ² die Anbringung eines Hahnes in das Überlaufrohr des Gerätes vor (Abb. 2). Man extrahiert wie üblich, wobei auf dem Kühler ein Chlorcalciumrohr aufgesetzt wird. Wenn die Extraktion beendet ist, schließt man den Hahn, destilliert das gesamte Lösungsmittel in das Mittelteil hinein, nimmt den Siedekolben mit dem Extrakt ab und ersetzt ihn sofort durch einen neuen. In diesen läßt man das Lösungsmittel ab, entfernt das ausgelaugte Filter, führt ein neues Filter ein und kann sofort mit einer weiteren Extraktion beginnen. Das gesamte Lösungsmittel verläßt also niemals die Apparatur und bleibt so gegen Luftfeuchtigkeit geschützt.

H. KURTENACKER

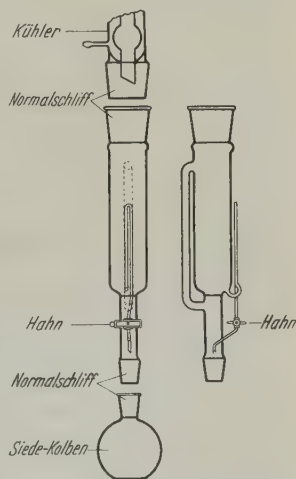


Abb. 2. Soxhlet-Apparatur mit verschließbarem Rücklaufrohr nach SCHWARZ

Eine Studie über die Reproduzierbarkeit der analytischen Waagen haben R. A. JOHNSON und C. B. GRAHAM jr.³ ausgeführt. Die wesentlichen Ergebnisse sind, daß die Reproduzierbarkeit bei kleinen Empfindlichkeiten eine Konstante ist, wenn man

¹ Mikrochim. Acta (Wien) 1953, 266—282. Ciba A-G, Basel (Schweiz).

² Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 99, 464—467 (1954).

³ Anal. chim. Acta (Amsterdam) 12, 408—412 (1955). Univ. Urbana, Illinois.

sie in Unterteilungen der Skala ausdrückt. In diesem Bereich ist die Reproduzierbarkeit der Wägung (in Milligramm) begrenzt durch die Ablesbarkeit auf der Skala. Die Reproduzierbarkeit kann verbessert werden durch Erhöhung der Empfindlichkeit der Waage oder Ersatz der gewöhnlichen Skala durch eine Mikroskala, die mit einer Lupe versehen ist. Wenn die Empfindlichkeit über eine bestimmte Grenze erhöht wird, ist die Reproduzierbarkeit nicht mehr durch die Ablesbarkeit auf der Skala, sondern durch die mechanischen Fehler der Waage bestimmt. Für hohe Empfindlichkeiten ist die Reproduzierbarkeit in Milligrammen praktisch konstant. Diese Konstante ist ein Maß für die Qualität der Mechanik der Waage.

H. KURTENACKER

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe

Cyanid. M. O. BAKER, R. A. FOSTER, B. G. POST und T. A. HIETT¹ haben die Methode von W. N. ALDRIDGE² modifiziert, so daß sie zur *Mikrobestimmung von Cyanid neben großen Mengen Sulfid* geeignet ist. Man kann mit der neuen Methode 0,5 µg CN⁻ neben 2,5 mg S²⁻ mit einer Genauigkeit von $\pm 5\%$ bestimmen. Das bei der ALDRIDGE-Methode störende Sulfid wird durch Brom zu Sulfat oxydiert, während das vorhandene Cyanid zu Bromcyan reagiert. Letzteres wird mit einer Pyridin-Benzidmischung umgesetzt, anschließend colorimetriert man bei 530 mµ. — *Ausführung.* Zunächst bestimmt man auf bekanntem elektrometrischem Wege³ den Sulfidgehalt der Probe. Zur Cyanidbestimmung soll der Sulfidgehalt zwischen 0,1 und 2,5 mg in der Probelösung betragen. Wenn weniger oder kein Sulfid vorhanden ist, wird diese Menge der Probe zugesetzt. Man wählt einen entsprechenden aliquoten Teil, bringt diesen in einen 25 ml-Meßkolben, neutralisiert die Lösung, versetzt mit 0,5 ml Eisessig im Überschuß, fügt 2 ml gesättigtes Bromwasser zu und läßt 10 min unter gelegentlichem Umschütteln stehen. Wird alles Brom verbraucht, dann gibt man weitere 0,2 ml-Portionen des gesättigten Bromwassers zu, bis Brom im Überschuß vorhanden ist. Anschließend versetzt man tropfenweise mit Arsenitlösung bis zur Entfärbung, fügt 0,2 ml im Überschuß zu und versetzt nun mit 4 ml *Reagenslösung*. Nach 30 sec gibt man 5 ml Äthanol zu, verdünnt mit Wasser auf 25 ml und mißt die Extinktion nach 15 min bei 530 mµ. Die rote Farbe ist etwa 30 min stabil. Als Vergleichslösung dient eine cyanidfreie Lösung, die den gleichen Sulfidgehalt wie die Probelösung hat. Den Cyanidgehalt ließt man an einer unter den gleichen Bedingungen hergestellten Eichkurve ab. — *Herstellung der Reagenslösung.* Man löst 0,5 g Benzidin in 50 ml 0,5 n Salzsäure, erhitzt zum Kochen, kühlt ab, filtriert und bewahrt in dunklen Flaschen auf. Zu einer Mischung aus 18 ml Pyridin, 12 ml Wasser und 3 ml konz. Salzsäure gibt man 10 ml der Benzidinlösung und schüttelt bis alles gelöst ist. Diese Lösung ist jeden Tag neu zu bereiten. K. BRODERSEN

Die photometrische Bestimmung des Siliciums und seine Abtrennung von den Elementen Phosphor, Arsen und Germanium über die entsprechenden Molybdänheteropolysäuren bzw. deren Reduktionsprodukte behandelt ein zusammenfassender Bericht von M. JEAN⁴. An Hand zahlreicher Literaturstellen werden der Bildungsmechanismus der Heteropolysäuren, seine Abhängigkeit von physikalischen und chemischen Parametern (Temperatur, Zeit, Acidität, Reagenskonzentration, Ionenstärke), ferner Wirkungsweise und -bereich verschiedener Reduk-

¹ Analyt. Chemistry **27**, 448—449 (1955). Shell Oil Co., Houston, Texas (USA).

² Analyst (London) **69**, 262 (1944); **70**, 474 (1945).

³ TAMELE, M. W., L. B. RYLAND and V. C. IRVINE: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **13**, 618 (1941).

⁴ Chim. analytique **37**, 125—135 (1955).

tionsmittel und der Einfluß von Komplexbildnern — Oxalsäure, Citronensäure, Weinsäure, Fluorwasserstoffsäure — auf die Bildung und Stabilität der verschiedenen Molybdatosäuren besprochen. Besonders ausführlich sind die Molybdato-kieselsäuren und ihre analytischen Anwendungen behandelt. In weiteren Abschnitten werden die Möglichkeiten zur extraktiven Trennung und Bestimmung der verschiedenen Heteropolysäuren und zur gravimetrischen Bestimmung von Silicomolybdän-säure referiert. Das ausführliche Literaturverzeichnis wird durch einige nach Ver-fahrensweisen aufgegliederte bibliographische Tabellen ergänzt. H. SPECKER

Blei. Nach W. HUBICKI, B. FRANK und J. TRAU¹ kann Blei gravimetrisch durch *Fällung und Wägung als PbHPO₄* bestimmt werden. Der Niederschlag hat im pH-Bereich 4—5 seine geringste Löslichkeit. Oberhalb pH 6 geht er in Pb₃(PO₄)₂ über. — *Ausführung.* Man verdampft die 0,1—0,5 g Pb enthaltende Lösung zur Trockne, gibt 0,5 ml Salpetersäure (1:1), 100—150 ml Wasser und 4 ml Phosphorsäure (D 1,25) zu, erhitzt zum Sieden und bringt durch tropfenweisen Zusatz von konz. Ammoniaklösung auf pH 4 (Farbumschlag von Methylorange oder Anwendung von Universalindikatorpapier). Der kristalline Niederschlag von PbHPO₄ wird in einem Filtertiegel gesammelt, mit etwa 150 ml Wasser bis zum Verschwinden der Phosphatreaktion gewaschen und bei 200° C erhitzt, bis Gewichtskonstanz erreicht ist. Der Umrechnungsfaktor auf Pb beträgt 0,6833. In einer reinen Blei-lösung ergab sich der durchschnittliche Fehler der Bestimmung zu 0,13%. Verwen-dung von Alkohol zum Waschen verbessert die Resultate etwas.

Nach neuen Feststellungen von W. HUBICKI, B. FRANK, Cz. DZIEWAŁTOWSKI und K. SYKUT² kann die vorstehende Methode zur Bleibestimmung in Blei-Zinn-legierungen angewendet werden. Man löst etwa 0,7 g der Legierung in 25 ml konz. Salpetersäure, verdampft im Luftbade zur Trockne, nimmt den Rückstand mit 80 ml heißem Wasser auf, erhitzt einige Minuten und filtriert heiß von der abge-schiedenen β -Zinnsäure, die mit verdünnter heißer Salpetersäure gewaschen und in üblicher Weise zur Wägung gebracht wird. Das Filtrat verdampft man zur Trockne und verfährt zur Bleibestimmung wie oben angegeben. Für antimonhaltige Legierungen ist das Verfahren nicht anwendbar. H. FREYTAG

Für die spektrophotometrische Bestimmung von Blei, Silber, Quecksilber, Cad-mium und Arsen(III) kann nach E. SUDÓ³ die Messung der durch Extraktion erhaltenen organischen Lösungen der Diäthylthiocarbamate der Metalle dienen. Das beste Extraktionsmittel ist Tetrachlorkohlenstoff. Doch sind auch Benzol, Toluol, Xylol und Chloroform anwendbar. Vollständige Extraktion durch einmaliges Ausschütteln mit 5 ml CCl₄ wird erzielt für Blei bei pH 3—9,5, für Silber bei pH 2,6 bis 5, für Arsen(III) bei pH 3—6, für Quecksilber aus 3 n Salzsäure bis pH 5,6, für Cadmium aus 2 n Salzsäure bis pH 9,5. Die Extinktionsmessungen erfolgen, wie aus dem Verlauf der Durchlässigkeitskurven zu entnehmen ist, für Arsen am besten bei 440 m μ , für die anderen Metalle bei 340 m μ . Bei diesen Wellenlängen besteht lineare Abhängigkeit zwischen Extinktion und Konzentration der Metall-Ionen in folgenden Konzentrationsbereichen: Blei 25—300 μ g, Silber 10—200 μ g, Quecksilber 50—400 μ g, Cadmium 20—300 μ g, Arsen(III) 5—100 μ g. H. KURTENACKER

Titan. *Über eine systematische spektralphotometrische Untersuchung der Titan-(IV)-Bestimmung mit Gallussäure* mit besonderer Berücksichtigung des pH-Ein-

¹ Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Sect. AA 5, 53 (1950) [Polnisch].

² Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Sect. AA 6, 177—184 (1953) [Polnisch]. Univ. Łublin.

³ Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ., Ser. A 6, 137—141, 142—146 (1954). Res. Inst. f. Iron, Steel and other Metals.

flusses, der Reagenskonzentration, der Zeit und der Störungen durch andere Metalle berichten CH. VENKATESWARLU, M. S. DAS und V. T. ATHAVALE¹. Die Absorptionsmaxima (z. B. bei $p_H \leq 2,0$ und $0,001\%$: 271 und $215\text{ m}\mu$) verschieben sich mit zunehmendem p_H -Wert zu kürzeren Wellenlängen hin (259 und $212\text{ m}\mu$ bei $p_H\ 6,5$), während mit steigender Konzentration eine Verschiebung ins Langwellige eintritt (Beckman DU Quarzspektralphotometer, 10 mm-Küvetten). Zur Messung des orangegefärbten Titankomplexes werden z. B. 0,5 mg TiO_2 als Titansulfat (TiO_2 „spec pure“ wird mit KHSO_4 aufgeschlossen und in 5%iger $[v/v]$ Schwefelsäure aufgenommen) und 20 mg Gallussäure auf $p_H = 5,2$ eingestellt (Ammoniumacetat), bei einem Endvolumen von 100 ml. Die Absorptionsmaxima liegen bei 311 und $370\text{ m}\mu$. Mit 1,0 mg TiO_2 und 40 mg Gallussäure ergibt sich ein Spektrum von annähernd gleichem Aussehen. Es zeigt sich eine deutliche Verschiebung der Maxima der Gallussäure ins Langwellige und damit die Bildung eines echten Komplexes zwischen Ti(IV) und Gallussäure. Da sich Gallussäure in alkalischem Medium rasch zersetzt, muß sich das Studium des p_H -Einflusses auf $p_H < 7,0$ beschränken. Es zeigt sich, daß bei $370\text{ m}\mu$ die Orangefärbung bei $p_H = 4,2$ ein Maximum erreicht, das bis $p_H = 6,0$ konstant bleibt. Durch ein Verhältnis 5%ige (v/v) Schwefelsäure zu 2 n $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ -Lösung gleich 1:5 ist $p_H = 5,2 \pm 0,05$ bequem einstellbar. $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ zeigt bei $370\text{ m}\mu$ praktisch keine Absorption. — Aus dem Verhalten bei verschiedener Gallussäurekonzentration zeigen die Verff., daß der gebildete Komplex (TiR_6) ziemlich stabil ist und bei höherer Gallussäurekonzentration nur langsam in einen anderen übergeht. Bei niedrigerem Ti-Gehalt ist im Verhältnis mehr Gallussäure für die Farbsättigung erforderlich, was darauf hindeutet, daß die Komplexbildung möglicherweise eine reversible Reaktion ist.

Die Bestimmung von Titan kann unter folgenden Bedingungen durchgeführt werden. Für die Titankonzentrationen (mg $\text{TiO}_2/100\text{ ml}$) 0,01–0,1; 0,1–1,0; 1,0 bis 10,0 werden 10–15; 50–100; 400–500 mg Gallussäure angewendet. Der p_H -Wert wird in jedem Falle auf 5,2 eingestellt. Die Ablesungen erfolgen bei 295–370, 370–450; 500–550 $\text{m}\mu$. Das BEERSche Gesetz ist bei allen untersuchten Wellenlängen erfüllt. Die Extinktion zeigt selbst nach 24 Std keine merkliche Abweichung. Mehr als 10 mg $\text{TiO}_2/100\text{ ml}$ wurden nicht untersucht. — Der störende Einfluß der meisten Metalle kann durch Zugabe von Ammoniumtartrat, das selbst nicht stört, beseitigt werden. PO_4^{3-} bewirkt eine Fällung. Oxalat und Citrat vermindern die Farbtintensität. Fe, V und Mo erzeugen selbst dunkle Färbungen, mit und ohne Tartrat. W gibt bei $370\text{ m}\mu$ zu hohe Werte, zeigt aber gar keine Störung bei $450\text{ m}\mu$. Der Vorteil des Verfahrens liegt darin, daß es schnell ausführbar und empfindlicher als die anderen ist (siehe Tabelle).

H. SPECKER

E. I. KRYLOV, V. S. KOLEVATOVA und V. A. SAMARINA² berichten über eine *polarographische Untersuchung schwefelsaurer Titan- und Nioblösungen*, und zwar in Gegenwart von bis 70% an freier Schwefelsäure. Die kathodische Reduktion von Nb und Ti an der Hg-Tropfelektrode erfolgt nach dem Schema: $\text{Ti}^{4+} + e \rightarrow \text{Ti}^{3+}$ und $\text{Nb}^{5+} + 2e \rightarrow \text{Nb}^{3+}$. Die Halbwellenpotentiale betragen: $E_{1/2}(\text{Ti}) = -0,574\text{ V}$, $E_{1/2}(\text{Nb}) = -1,0545\text{ V}$. Bei höheren Konzentrationen (über 2,5 Mol/l) zeigt sich ein zweiter Grenzstrom bei beiden Elementen, der nächsten Umladungsstufe entsprechend. Konzentrationen und Wellenhöhe sind streng linear abhängig. Die großen Unterschiede im Reduktionspotential ermöglichen die Trennung beider Elemente. Daß es sich um Konzentrationspolarisation handelt, erweisen auch die (nach

¹ Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A., **40**, 260–269 (1954). Atom. Energy Establ., Bombay (Indien).

² Dokl. Akad. Nauk SSSR, N.S., **98**, 593–595 (1954) [Russisch]. Uraler Polytechn. Kirov-Inst (UdSSR).

ILCOVIĆ) berechneten Diffusionskoeffizienten: $D_{Nb^{5+}} = 0,435 \cdot 10^{-5}$ und $D_{Ti^{4+}} = 0,550 \cdot 10^{-5}$ cm²/sec, die im üblichen Intervall für Metalle liegen ($0,5\text{--}2,0 \times 10^{-5}$ cm²/sec).

A. VON WILPERT

Eine genaue colorimetrische Methode zur Bestimmung von wenig Titan neben viel Eisen geben P. SZARVAS und B. CSISZÁR¹. Sie verbessern das Verfahren von J. H. YOE und A. R. ARMSTRONG², indem sie das Eisen nicht mit Natriumdithionit reduzieren, sondern bei entsprechendem pH-Wert (5,6) mit Komplexon III binden. — *Arbeitsweise*. Von der 3—100 µg/ml Titan und 0—10 mg/ml Eisen enthaltenden Lösung werden gleiche Mengen in zwei 25 ml-Meßkolben gefüllt, in einen 5 ml 1% ige Tironlösung (Dinatrium-1,2-dioxybenzol-3,5-disulfonat) und in beide je 5 ml 0,05 m Komplexon III-Lösung und 10 ml 1 m Natriumacetatlösung gegeben. Die Lösungen werden mit Wasser aufgefüllt und die Extinktion der das Tiron enthaltenden Lösung wird gegen die andere in 1 cm dicker Schicht mit dem PULFRICH-Photometer (Filter S 42) bestimmt. Obwohl Komplexon III mit Eisen(III) unterhalb pH 6 praktisch farblos bleibt, ist es besonders bei höherem Eisengehalt zweckmäßig, in angegebener Weise die Störung der verbleibenden Färbung zu kompensieren. Es stören in diesem Fall auch Eisen(II)- und Vanadin-Ionen nicht, daher ist das Verfahren zu Serienanalysen von Titanstählen geeignet.

J. PLANK

Nach F. BUSCARÓNS und J. L. MARÍN-MALUMBRES³ kann Titan ebenso wie Eisen⁴ mit Kupferron und einem organischen, mit Wasser mischbaren Lösungsmittel colorimetrisch bestimmt werden. Als Lösungsmittel wird hier Butylen- oder Äthylenglykol (1 Vol für 1 Vol der wäßrigen Lösung) oder Methanol (3 Vol für 1 Vol wäßriger Lösung) anwendbar. — *Ausführung*. Zu der möglichst schwach sauren Titanchloridlösung gibt man das gleiche Volumen Butylenglykol, fügt 8—10% konz. Salzsäure zu, mischt und versetzt mit der gerade ausreichenden Menge 6% iger wäßriger Kupferronlösung. Diese Menge wird in einem Vorversuch wie bei Eisen⁴ angegeben bestimmt. Man schüttelt um und kann nach 5 min colorimetrieren. Die Bestimmung kann bis zu einer Grenzverdünnung von $1:3,2 \cdot 10^3$ und bis zu der Erfassungsgrenze von 3 µg Ti durchgeführt werden.

IRMGARD SCHWEITZER

Zur *spektralphotometrischen Bestimmung von Titan, Vanadium und Niob* eignen sich nach C. E. CROUTHAMEL, B. E. HJELTE und C. E. JOHNSON⁵ die Thiocyanatkomplexe von Titan(IV), Vanadin(III) und Niob(V) in einem Aceton-Wassermedium⁶. Alle drei Verbindungen haben im sichtbaren Spektralbereich intensive Absorptionsbanden, die in weiten Konzentrationsbereichen das BEERSche Gesetz befolgen: Titan(IV) bei 417 mµ ($\epsilon = 78000 \pm 800$), Vanadin(III) bei 396 mµ ($\epsilon = 11750 \pm 82$), Niob(V) bei 383 mµ ($\epsilon = 38000 \pm 400$). Die molaren Extinktionskoeffizienten ϵ wurden unter den unten angegebenen Arbeitsbedingungen ermittelt. Ihre Höhe, mit anderen Worten die mehr oder weniger vollständige Ausbildung der Thiocyanatkomplexe hängt nicht nur von den eigentlichen Reaktions-

¹ Magyar Kémiai Folyóirat **61**, 50—54 (1955) [Ungarisch] (mit dtsh. Zus.fass.) Univ. Debrecen (Ungarn).

² Analyt. Chemistry **19**, 100 (1947).

³ An. Real Soc. españ. Física Quím., Ser. B **51**, 121—124 (1955). Univ. Barcelona.

⁴ BUSCARÓNS, F., und J. L. MARÍN-MALUMBRES: An. Real. Soc. españ. Física Quím., Ser. B **51**, 117 (1955); vgl. diese Z. **149**, 217 (1956).

⁵ Analyt. Chemistry **27**, 507—513 (1955). Argonne Nation. Lab., Lemont, Ill.

⁶ Über die Verwendung der Thiocyanatkomplexe zur Bestimmung von Uran, Molybdän und Wolfram, vgl. C. E. CROUTHAMEL und C. E. JOHNSON, Analyt. Chemistry **24**, 1780 (1952); **26**, 1284 (1954); vgl. diese Z. **143**, 307 (1954); **145**, 224 (1955).

bedingungen, sondern auch besonders bei Titan und Niob von der Vorgeschichte der Analysenlösungen ab. Die Ionen beider Elemente hydrolysieren in wäßrigen Lösungen leicht zu Produkten, die der Komplexbildung mit Thiocyanat-Ionen unzugänglich sind. Völlig reaktionsfähige Ausgangslösungen erhält man jedoch beim Titan durch Abrauchen mit Schwefelsäure, beim Niob durch Abrauchen mit Schwefelsäure oder mit Schwefelsäure + Fluorwasserstoffsäure, durch Aufschluß mit Kaliumhydrogensulfat und Komplexbildung mit Fluoriden, Chloriden, Oxalaten, Tartraten oder Citraten. Mit Tartraten und Citraten erhält man unter Umständen Niobkomplexe, die nicht oder nur langsam mit Thiocyanat-Ionen reagieren. Bei gewissen Nb-Tartratkomplexen verläuft die Reaktion mit Thiocyanaten in bezug auf die Niobkonzentration nach der ersten Ordnung; die Geschwindigkeitskonstante hängt von der Tartratkonzentration ab. Die Gleichgewichte der Thiocyanatkomplexbildung, also auch die Empfindlichkeit der Farbreaktionen, werden bei allen drei Elementen in wäßrigen Lösungen infolge Hydratation, Dissoziation und Hydrolyse zu ungünstigen Werten verschoben. Dem begegnet man durch Verminderung der Wasseraktivität mittels Zusatzes von Aceton und durch hinreichende Acidität, Thiocyanatkonzentration und Ionenstärke. Damit verringert man zugleich die Temperaturabhängigkeit der Extinktion. Aus dem vorstehend beschriebenen Verhalten werden folgende *Arbeitsvorschriften* entwickelt. *Titan*: Die Titanlösung wird durch Abrauchen mit konz. Schwefelsäure auf 2 ml eingeeengt und mit 3 ml Wasser in einen 25 ml-Meßkolben übergeführt. Nach Abkühlung fügt man 2,0 ml konz. Salzsäure und 15 ml einer 3 m Lösung von Ammoniumthiocyanat in Aceton hinzu, füllt mit Wasser auf, schüttelt dann etwa 30 sec und läßt die Phasen sich trennen. Die wäßrige Phase zieht man möglichst vollständig mit einer Pipette ab. Zur gelben Acetonphase gibt man 5 ml der Ammoniumthiocyanatlösung und 1 ml 6 n Salzsäure, füllt mit Wasser auf und stellt den Kolben 5 min lang in ein Wasserbad von 20° C. Dann mißt man die Extinktion bei 417 μ gegen eine Blindprobe oder gegen Wasser. — *Vanadin*: Die Vanadinlösung wird durch Abrauchen mit Schwefelsäure, Salpetersäure oder Fluorwasserstoffsäure von organischen und flüchtigen Substanzen und Kieselsäure befreit und auf ein Volumen von 0,5 ml konz. Schwefelsäure eingeeengt. Dann gibt man 1 ml — bei Abwesenheit von Schwefelsäure 2 ml — konz. Salzsäure und als Reduktionsmittel rund 200 mg krist. Zinn(II)-chlorid hinzu, das man unter Umschütteln löst. Nach 10 min Stehen versetzt man die Lösung in einem 25 ml-Kolben mit einigen Millilitern Wasser und 15 ml Ammoniumthiocyanatlösung (3 m in Aceton), füllt mit Wasser auf und mißt nach Umschütteln die Extinktion bei 396 μ . — *Niob* wird gegebenenfalls durch Extraktion seines Fluoridkomplexes mit Methyläthylketon aus schwefelsaurer Ammoniumfluorid-Fluorwasserstofflösung von störenden Elementen getrennt (Polyäthylengefäße!). Den Extrakt dampft man in einer Pt-Schale ein, nimmt mit konz. Schwefelsäure + konz. Salpetersäure auf und raucht ab zu einem Volumen von beiläufig 0,5 ml. Inzwischen gibt man in einem 25 ml-Kolben zu 2 ml konz. Salzsäure 15 Tr. einer 10%igen Zinn(II)-chloridlösung in 6 n Salzsäure, 15 ml Ammoniumthiocyanatlösung (siehe oben), 1 ml Wasser und mischt durch. Dann verdünnt man die Nioblösung mit 1 ml Wasser, überführt sie nach Abkühlung in den Meßkolben und füllt mit Wasser auf. Nach 15 min Stehen (20° C) mißt man die Extinktion bei 383 μ . — Die Verf. benutzten für die optischen Messungen ein Beckman-DU-Spektralphotometer oder ein registrierendes Cary-Spektralphotometer (Modell 11).

H. SPECKER

Zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung von Nitrit empfehlen K.-H. BOLTZE und H. KATZMANN¹ das *naphthionsaure Natrium*, welches von Nitrit

¹ Pharmaz. Zentrallhalle Deutschland **94**, 175—177 (1955). Univ. Jena.

diazotiert wird und dann anschließend mit dem diazotierten Produkt zu einem Rotorangefarbstoff kuppelt. Mit dem Verfahren können noch 0,5–1 $\mu\text{g/ml}$ erfaßt werden. — *Ausführung.* Zu 1 ml der Lösung mit 1–40 μg Nitrit in 0,01 n Salzsäure gibt man 3 ml einer 0,1%igen Lösung von naphthionsaurem Natrium, wobei sofort der Azofarbstoff entsteht. Die quantitative Messung kann nach 1 Std im Stufenphotometer mit dem Filter S 50 und bei einer Schichtdicke von 1 cm erfolgen. Die Eichkurve entspricht zwischen 1 und 40 μg Nitrit mit bis zu –3% Abweichung dem BEERSchen Gesetz.

G. DENK

Für die Trennung kleiner Mengen Arsen, Kupfer und Wismut von Blei und Zink durch Extraktion mit Diäthylammonium-diäthylthiocarbaminat teilen N. STRAFFORD, P. F. WYATT und F. G. KERSHAW¹ in Ergänzung zu ihrer früheren Arbeit² mit, daß die Lösung vor dem Ausschütteln 3 n an Schwefelsäure und ebenso 3 n an Salzsäure sein soll. Wichtig ist ferner die größtmögliche Reinheit des Diäthylammonium-diäthylthiocarbaminats. Verwendet wurde eine 1%ige, völlig farblose Lösung eines rein weißen kristallinen Handelsprodukts in Chloroform.

G. DENK

Die **Zusammensetzung von Triphenylselenoniumjodobismutit** wird von M. SHINAGAWA, H. MATSUO und M. YOSHIDA³ mit Hilfe der radiometrischen Titration bestimmt. Triphenylselenoniumchlorid $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SeCl}$ reagiert bei Gegenwart von J^- mit Bi^{3+} zu einer orangefarbenen, kristallisierten Verbindung, für die in der Literatur eine Reihe von Formeln vorgeschlagen wurden. Mit Hilfe polarographischer Messungen und radiometrischer Titration unter Verwendung von ^{131}J wird die Formel $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SeBiJ}_4$ für diese Verbindung sichergestellt. Bi^{3+} und J^- wurden zunächst zusammengebracht und reagieren zu dem komplexen Anion BiJ_4^- , das in Verbindung mit Triphenylselenonium-Ion $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Se}^+$ das orangefarbene Tetrajodobismutit liefert. Die radiometrische Titration wird beschrieben.

F. WEIGEL

Vanadium. V. L. ZOLOTAVIN⁴ schlägt eine Tüpfelreaktion für *Vanadium* vor, die darauf beruht, daß niederwertiges Vanadium Ammoniummolybdatlösung zu Molybdänblau reduziert. — *Ausführung.* 2–3 ml der Prüflösung werden mit Ammoniak bis zur schwachen Trübung versetzt, die in 2 n Salz- oder Schwefelsäure aufzulösen ist. Dann wird Zn-Pulver im Überschuß zugesetzt; nach dem Aufhören der H_2 -Entwicklung filtriert man und gibt zu 0,5 ml des Filtrats ein gleiches Volumen gesättigte Ammonmolybdatlösung (bei Trübung säuert man schwach an). Die Reaktion gelingt nur in Salz- oder schwefelsaurer Lösung. Bei Ersatz der Ammoniummolybdatlösung durch Phosphormolybdänsäure fällt die Empfindlichkeit merkbar, die für V^{2+} und V^{3+} bei 0,003 mg je Tropfen (0,05 ml), für V^{4+} bei 0,015 mg liegt. Störend wirken Ti^{3+} und U^{4+} , die eine ähnliche Blaufärbung bewirken, sowie NO_3^- . Die Blaufärbung durch V tritt nicht sofort auf; durch Regulieren des pH -Werts kann man V^{2+} und V^{3+} einerseits, VO^{2+} andererseits gesondert nachweisen. Ce, Th und Zr stören nicht.

A. VON WILPERT

H. V. MALMSTADT und C. B. ROBERTS⁵ haben in Anlehnung an die Eisenbestimmung nach P. ARTHUR und J. F. DONAHUE⁶ eine schnelle und exakte coulometrische

¹ Analyst (London) 78, 624–625 (1953). Imp. Chem. Ind., Ltd., Blackley, Manchester (England).

² Analyst (London) 70, 232 (1945).

³ Jap. Analyst 4, 139–140 (1955) [Japanisch]. (nach engl. Zus. fass. ref.) Univ. Hiroshima (Japan).

⁴ Ž. anal. Chim. 10, 189–190 (1955) [Russisch]. Uraler Polytechn. Kirow-Inst.

⁵ Analyt. Chemistry 27, 741–744 (1955). Univ. Urbana, Ill. (USA).

⁶ Analyt. Chem. 24, 1612 (1952); vgl. diese Z. 140, 281 (1954).

Methode zur Bestimmung von Vanadium als Verunreinigung in Titan-tetrachlorid mit spektralphotometrischer Endpunktsanzeige ausgearbeitet, in der das Vanadium in 5- und 4-wertiger Form durch coulometrisch in der Lösung erzeugtes Titan(III)-Ion zu 3-wertigem Vanadium reduziert und in der aus der Lage beider Äquivalenzpunkte ($V \rightarrow IV$ und $IV \rightarrow III$) der Gehalt an Vanadium ermittelt wird. In 1–12 m Salzsäure ist 100%ige Stromausbeute gewährleistet, wenn an einer Titanstabelektrode mit nicht über 100 mA gearbeitet wird. — *Arbeitsvorschrift.* Die 10 ml-Probe wird zunächst vorsichtig unter Eiskühlung in einer Mischung von 60 ml 12 m Salzsäure und 40 ml Wasser am Rückflußkühler mit Wasserabschluß hydrolysiert. Ein Verlust an Vanadium tritt auch bei Durchgang einiger weißer Nebel durch den Wasserabschluß nicht ein. Die dann braungefärbte Lösung wird noch 10 min mit Kohlendioxyd durchperlt, um Chlor und Sauerstoff zu entfernen. Es wird unter Rühren im Cary-Spektralphotometermeßgefäß coulometriert gegen eine durch eine Sinterplatte getrennte Platinanode in 1 n Schwefelsäure. Bei konstantem Strom (etwa 57 mA) erhält man bei Auftragen der Elektrolysezeit gegen die Absorption bei 490 oder 760 m μ so gut auswertbare Knickpunkte, daß bei Testanalysen von 4–40 mg Vanadium die mittlere Abweichung nur 0,03 mg beträgt. In 10 ml-Proben mit 0,01–0,2% Vanadium beträgt die mittlere Abweichung 0,00016%. Eisen verschlechtert die Endpunktsanzeige.

K. CRUSE

Für die *colorimetrische Vanadiumbestimmung mittels einer katalytischen Reaktion* geben V. A. NAZARENKO und E. A. BIRJUK¹, folgende *Arbeitsvorschrift*. Zu 1,5 ml der Prüflösung (pH 6,5–7,6) werden 0,1 ml einer gesättigten Natriumpyrophosphatlösung, 2 ml 5%ige Anilinsulfatlösung, 1 ml gesättigte Kaliumchloratlösung und 0,1 ml einer 1%igen Oxinlösung in 1 n Essigsäure zugegeben. Nach dem Umrühren wird das Reagensglas im siedenden Wasserbad erhitzt und zwar 5 min, falls der zu erwartende Vanadiumgehalt mehr als 0,02 μ g betragen dürfte, 20 min bei 0,005 bis 0,020 μ g/V. Nach dem Abkühlen wird die Intensität der erzielten Gelbfärbung mit Blaufilter bei 430–470 m μ photometriert, wobei der V-Gehalt aus der Eichkurve ermittelt wird. Man kann auch die Färbung einfach colorimetrieren, wobei eine Serie von Vergleichslösungen in gleicher Art angefertigt und verwendet wird. Beleganalysen zeigen eine gute Übereinstimmung. — Es handelt sich um eine katalytische Reaktion, nämlich die durch V beschleunigte Reaktion zwischen $KClO_3$ und Anilin in Gegenwart des komplexbildenden Oxins². Bis zu etwa 0,3 μ g V besteht lineare Abhängigkeit zwischen Extinktion und V-Gehalt, darüber hinaus ist die Kurve gekrümmt. Das Verfahren übertrifft jenes der Bestimmung mit Benzidin³ um das 18fache, die Phosphorwolframatmethode⁴ gar um das 180fache an Empfindlichkeit. Beim 5 minütigen Sieden (siehe oben) wird photometriert. (Beim 20 minütigen Sieden kann nur colorimetriert werden: Trübung). Je 10 μ g Mo, W, Re, Ti, As, Sb, Bi, Zr, Al und 5 μ g Cu stören nicht (100 μ g Cu färben wie 0,1 μ g V); Fe stört (2 μ g geben eine Färbung wie 0,05 μ g V). Zur Maskierung des Eisens dient der $Na_4P_2O_7$ -Zusatz, Kaliumbifluorid ist weniger wirksam.

I. P. ALIMARIN und V. G. KRJUKOV⁵ haben eine Anweisung zur *Fällung des vierwertigen Vanadiums mit 5,7-Dibrom- und 5,7-Dijod-8-oxychinolin* ausgearbeitet⁵, die bereits als Fällungsreagentien für mehrere Elemente empfohlen worden sind. —

¹ Ž. anal. Chim. 10, 28—31 (1955) [Russisch].

² SZEBELLÉDY, L., u. M. AJTAI: Mikrochem. 25, 258 (1938); 26, 72, 75 (1939).

³ ALIMARIN, I. P.: Ž. prikl. Chim. (Z. angew. Chem.) 17, 83 (1944).

⁴ WINOGRADOV, A. P.: Dokl. Akad. Nauk (UdSSR) 1931 A, 249.

⁵ Ž. anal. Chim. 10, 56—60 (1955) [Russisch]. Lomonossow-Inst. für feinchem. Technol., Moskau.

Arbeitsweise. 150—200 ml Vanadylsulfatlösung (VOSO_4) mit 5—12 mg V-Gehalt und nicht über 0,05—0,1 n schwefelsauer werden nach Zugabe von Methylorange tropfenweise mit Natriumacetatlösung bis zur Gelborange-Färbung ($\text{pH} \sim 4$) versetzt und auf 50—55° C erhitzt (Wasserbad). Sodann wird portionsweise unter sorgfältigem Rühren eine gesättigte (etwa 1% ige) Lösung von 5,7-Dibrom-8-oxychinolin in Aceton bis zur vollständigen Ausfällung zugesetzt. Der Überschuß an Fällungsmittel wird durch Auftreten weißer Flocken angezeigt. Der voluminöse gelbe Niederschlag wird nach 15—20 min Erhitzen auf dem Wasserbad durch Filtrietiegel Nr. 4 abfiltriert, mit 100 ml Waschflüssigkeit (10 ml Aceton + 10 ml n Salzsäure + 80 ml Wasser) sodann mit heißem Wasser gewaschen und nach dem Trocknen bei 150—200° C als $\text{VO}(\text{C}_9\text{H}_4\text{ONBr}_2)_2$ gewogen. — Die Fällung mit 5,7-Dijod-8-oxychinolin erfolgt auf die gleiche Weise; getrocknet wird hier bei 170—180° C, gewogen als $\text{VO}(\text{C}_9\text{H}_4\text{ONJ}_2)_2$. — Beleganalysen zeigten gute Übereinstimmung, eine bessere beim Trocknen des Niederschlages als beim Verglühen zu V_2O_5 . — Die gelben Niederschläge sind in Alkalien unlöslich, lösen sich aber in konz. Säuren, Chloroform, Amylacetat und Xylol.

A. VON WILPERT

Nach G. S. DESHMUKH¹ kann *Vanadin (IV) oxydimetrisch mit alkalischer Jodlösung* bestimmt werden. Das in schwach alkalischer Lösung zur Oxydation nach $\text{V}_2\text{O}_4 + \text{J}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{V}_2\text{O}_5 + 2\text{HJ}$ nichtverbrauchte, überschüssige Jod wird nach 10—15 min mit Natriumarsenitlösung zurückgenommen. Der geeignete pH -Wert von 9—10 wird durch eine Pufferlösung, die 8 g Borax + 4 g Borsäure in 100 ml enthält, eingestellt.

G. DENK

Zur Bestimmung von gelöstem Sauerstoff in Wasser (Turbinkondensat) läßt D. PARKHOUSE² das Wasser über einen „Mischbett“-Ionenaustauscher fließen, wodurch reduzierende Substanzen entfernt werden. Ein angeführter Versuch bestätigt, daß dabei alle reduzierenden Substanzen zurückgehalten werden.

Nach einer Untersuchung von E. C. POTTER³ treten bei der *Bestimmung von gelöstem Sauerstoff* nach D. PARKHOUSE⁴ zwei Fehlerquellen auf. Der gequollene Ionenaustauscher enthält viel Wasser, welches, sofern nicht besondere Vorsichtsmaßregeln getroffen werden, mit Luft gesättigt ist. Läuft nun die Flüssigkeit mit dem unbekannten Sauerstoffgehalt hindurch, so kann eine Diffusion von Sauerstoff zwischen ihr und dem Wasser stattfinden. Der zweite Fehler entsteht dadurch, daß der Austauscher reduzierendes Material enthält und dadurch Sauerstoff verbrauchen kann.

G. DENK

Die Bestimmung elementaren Schwefels in Acetonlösungen läßt sich nach D. A. SKOOG und J. K. BARTLETT⁵ durch einfache *Titration mit Natriumcyanidlösung* und einem Säure-Baseindicator durchführen. Die Bildung des SCN^- -Ions während der Titration verläuft schnell und quantitativ⁶. Am Endpunkt der Titration tritt wegen der starken Hydrolyse des überschüssigen NaCN ein pH -Sprung zu höheren Werten auf. Die Genauigkeit beträgt $\pm 0,2\%$ und besser. Als Maßlösung verwendet man eine 0,05 n NaCN -Lösung in Isopropylalkohol (2,4 g NaCN + 200 ml Wasser + 800 ml Isopropanol). Man stellt diese Lösung gegen reinen Schwefel ein.

¹ Chem. Ber. **88**, 615—617 (1955). Univ. Banaras (Indien).

² Chem. and Ind. **1955**, 588—589. Croydon „B“ Generat. Stat., Croydon, Surrey.

³ Chem. and Ind. **1955**, 717.

⁴ Chem. and Ind. **1955**, 588; vgl. das vorstehende Referat.

⁵ Analyt. Chemistry **27**, 369—371 (1955). Univ. Stanford, Calif. (USA).

⁶ BARTLETT, J. K., and D. A. SKOOG: Analyt. Chemistry **26**, 1008 (1954); vgl. diese Z. **145**, 159 (1955).

Als Indicator wird am besten eine 1% ige Lösung von Bromkresolpurpur verwendet. Die Konzentration an Wasser soll zwischen 15 und 20% liegen. Es stören Mercaptane, sowie Metall-Ionen, die Cyanid-Ionen komplex binden, können, wie Ag^+ , Hg^{++} und Cd^{++} ; nicht dagegen stören aliphatische Sulfide und Disulfide. — *Ausführung.* Man versetzt die acetonische Lösung des Schwefels, die 10—80 mg S enthalten soll, mit einem Fünftel ihres Volumens an Wasser, erhitzt zum Sieden, fügt 3—4 Tr. Indicatorlösung zu und titriert mit der NaCN-Lösung bis zur deutlichen Bläulichpurpurfarbe. Beim Wiedererhitzen kehrt die gelbgrüne Farbe zurück. Man setzt die Zugabe an NaCN-Lösung und das Erhitzen bis zur bleibenden Bläulichpurpurfarbe fort.

K. BRODERSEN

Bestimmung von Schwefelwasserstoffspuren in Gasen. F. ČŮTA und Z. BURIANEC¹ entwickelten einen Apparat, der es gestattet, Gemische von Wasserstoffgas

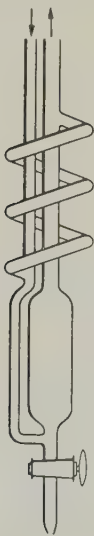


Abb. 1. Absorptionsgefäß
nach ČŮTA und BURIANEC

mit kleinen, aber genau bekannten Gehalten an Schwefelwasserstoff herzustellen, wie sie zur Eichung von Bestimmungsverfahren benötigt werden. Das Prinzip der Einrichtung besteht darin, daß der Schwefelwasserstoff aus einem Schwefelwasserstoffwasser von bekanntem Gehalt durch entgegenströmenden Wasserstoff vollständig ausgewaschen und dem Gas beigemischt wird. Die Capillare, die einen konstanten Zufluß des Schwefelwasserstoffwassers verbürgt, ist in einem Thermostaten untergebracht. Die Apparatur, die in der Originalarbeit genau beschrieben ist, ermöglicht es, während einer längeren Zeitspanne H_2 - H_2S -Gemische mit gleichbleibendem H_2S -Gehalt zu erzeugen. — Zur Kontrolle des Schwefelwasserstoffgehaltes in den Gasgemischen verwenden die Verf. das colorimetrische Verfahren von L. W. WINKLER², das auf der Messung der in alkalischer Bleilösung erzeugten Schwarzfärbung beruht. Zur sicheren Absorption des Schwefelwasserstoffs wird ein Absorptionsgefäß konstruiert (Abb. 1), das gleichzeitig als Meßküvette dient. Das Gefäß ist mit 30 ml der WINKLERSchen Bleilösung beschickt, die in 100 ml 0,5 g Seignettesalz, 0,5 g NH_4Cl , 0,005 g Bleiacetat, 0,01 g Gelatine und 5 ml 1:5 verdünnte Ammoniaklösung enthält. Die Beschickung des Absorptionsgefäßes reicht bis etwa zur Hälfte der Zuleitungsröhre für die Gas-

probe, so daß auch die Spirale teilweise mit der Absorptionslösung gefüllt ist. Durch das eingeleitete Gas wird die Lösung zunächst bis zur unteren Mündung der Spirale verdrängt und dort zu Tropfen zerstreut, die bis zum oberen Ende der Spirale mitgerissen werden. Die Lösung fließt dann in die Meßküvette hinunter, während das Gas fortströmt. Auf diese Art wird die Kreisströmung der Absorptionslösung auch in dem erweiterten Teil der Meßküvette erzielt. Die Messung erfolgt im photoelektrischen Colorimeter. Die mit $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ -Lösungen ($1 \text{ ml} \cong 1 \cdot 10^{-5} \text{ g H}_2\text{S}$) aufgestellten Eichkurven entsprechen im Bereich von 0 bis etwa $63 \mu\text{g H}_2\text{S}$ dem BEERSchen Gesetz.

H. FREYTAG

¹ Chem. Listy **49**, 55—59 (1955) [Tschechisch]. Collect. czechoslov. chem. Commun. **20**, 962—967 (1955) [Russisch m. dtsh. Zus.fass]. Chem.-technol. Hochsch. Prag.

² Diese Z. **52**, 641 (1913).

Thiosulfat. H. S. GOWDA, K. BHASKARA RAO und G. GOPALA RAO¹ berichten in Anlehnung an die Untersuchungen von R. LANG und H. KURTENACKER² über Methoden zur Bestimmung von Thiosulfat mit Hilfe von *Natriumvanadat*. In 0,06–0,1 n schwefelsaurer Lösung wird Thiosulfat in Gegenwart von wenig Kupfersulfat als Katalysator bei 28° C innerhalb 5 min quantitativ zu Tetrathionat oxydiert. Auch bei Reaktion in 2–8 n essigsaurer Lösung mit einem Überschuß der Vanadatlösung wird quantitativ nur Tetrathionat und kein Sulfat gebildet. Den *Vanadatüberschuß* kann man mit einer eingestellten Lösung von MOHRschem Salz unter Verwendung von Diphenylbenzidin als Indicator nach Phosphorsäurezugabe zurücktitrieren. Ebenso genau kann man die Bestimmung nach R. LANG und H. KURTENACKER² durchführen, indem man das Thiosulfat mit Eisen(III)-salz in Gegenwart von Kupfer(II)-salz als Katalysator oxydiert und das *entstandene Eisen(II)-salz* mit Vanadatlösung titriert. — In 5–6 n salzsaurer Lösung oxydiert Vanadat das Thiosulfat bei Zimmertemperatur innerhalb 10 min quantitativ zu Sulfat, wenn man Jodmonochlorid als Katalysator zusetzt. Nach Zugabe von Essigsäure und Verdünnen kann man wie oben zurücktitrieren. Als Indicator läßt sich hier neben Diphenylbenzidin auch N-Phenylanthranilsäure verwenden. — *Ausführung. Oxydation zu Tetrathionat mit Vanadat.* Zu einem Überschuß von 0,05 n Natriumvanadatlösung, die 1 ml einer 1%igen Kupfersulfatlösung und so viel Schwefelsäure in insgesamt 50 ml enthält, daß die Lösung 0,1 n an H_2SO_4 ist, läßt man einen aliquoten Teil der zu bestimmenden Thiosulfatlösung laufen. Besser als die Verwendung von Schwefelsäure zum Ansäuern ist die Anwendung von Essigsäure, von der soviel zugegeben wird, daß die Lösung (50 ml) 2–8 n an Essigsäure ist. Bei Verwendung von Essigsäure tritt auch beim Kochen keinerlei Oxydation zu Sulfat ein. Nach 5 min fügt man 5 ml syrupöser Phosphorsäure zu, gibt genug Schwefelsäure (Acidität 0,5–1 n) bzw. genug Essigsäure (Acidität 5 n) zu und titriert nach Indicatorzugabe (siehe oben) mit Eisen(II)ammoniumsulfatlösung. Die Genauigkeit beträgt $\pm 0,6\%$ und besser. — *Oxydation zu Sulfat.* Man arbeitet nach der Vorschrift von R. LANG und H. KURTENACKER², die von den Autoren wie folgt modifiziert wird: Zu einem Überschuß von 0,25 oder 0,5 n Natriumvanadatlösung (20 ml) läßt man 10 ml der zu bestimmenden Thiosulfatlösung laufen, nachdem man mit 1 ml Jodmonochloridlösung versetzt hat. [Die Jodmonochloridlösung stellt man durch Lösen von 0,279 g Kaliumjodid und 0,178 g Kaliumjodat in 250 ml Wasser und Auffüllen auf 500 ml mit konz. Salzsäure (*D* 1,18) her.] Dann gibt man 30 ml 10 n Salzsäure innerhalb 1 min unter Umschwenken zu und titriert nach 10 min wie oben zurück. — Die hier beschriebenen Methoden sind dem Vanadatverfahren von B. SINGH und R. SINGH³ vorzuziehen. K. BRODERSEN

Selen. K. ROWLEY und E. H. SWIFT⁴ haben die coulometrische Titration von Thiosulfat mit elektrolytisch erzeugtem Jod⁵ auf die *Mikrobestimmung von Selen* angewendet und hierzu die etwas veränderte Methode von J. S. McNULTY⁶ mit amperometrischer Endpunktsanzeige nach D. J. MEIER, R. J. MYERS und E. H.

¹ Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 504–514 (1955). Andhra Univ., Waltair (Ind.).

² Diese Z. **123**, 169 (1942).

³ Anal. chim. Acta **10**, 408 (1954); vgl diese Z. **146**, 454 (1955).

⁴ Analyt. Chemistry **27**, 818–820 (1955). Inst. Technol., Pasadena, Calif. (USA).

⁵ ROWLEY, K., and E. H. SWIFT: Analyt. Chemistry **26**, 373 (1954); vgl. diese Z. **145**, 70 (1955).

⁶ McNULTY, J. S.: Analyt. Chemistry **19**, 809 (1947); McNULTY, J. S., E. J. CENTER and R. M. MAC INTOSH: Analyt. Chemistry **23**, 123 (1951); vgl. diese Z. **136**, 309 (1952).

SWIFT¹ benutzt. Aufbauend auf den beiden möglichen Titrationsreaktionen: a) $4\text{H}^+ + 4\text{J}^- + \text{H}_2\text{SeO}_3 = \text{Se} + 2\text{J}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ b) $4\text{H}^+ + 4\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{H}_2\text{SeO}_3 = \text{Se} (\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-} + \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$, wird nach möglichst kleiner Jodidzugabe mit Thiosulfat titriert, da die Selenpentathionatbildung unter diesen Bedingungen schnell und bevorzugt abläuft. Zur coulometrischen Bestimmung wird daher die selenige Säure (bis zu $1400 \mu\text{g Se}/10 \text{ ml}$) mit 5 ml 1 m Salzsäure, 20 ml Wasser und 10 ml Standardthiosulfatlösung versetzt, deren Konzentration so bemessen ist, daß ein Thiosulfatüberschuß vorhanden ist. Nach Zugabe von 5 ml 1 m KJ-Lösung wird unter Sauerstoffabschluß der Überschuß coulometriert. Die KJ-Zugabe kann auch vor der des Thiosulfats erfolgen, so daß Selenbildung nach der Reaktion a) erfolgt, doch wird bei der zuerst angegebenen Reihenfolge der Zugaben, also bei Pentathionatbildung, die größere Genauigkeit erzielt. Der Titrationsstrom soll 10^{-7} bis 10^{-8} mVal in der Sekunde erzeugen; an den Platin-Indicatorelektroden sollen 200 mV anliegen. Der Fehler der Methode liegt bei 0,1%. K. CRUSE

Chromat. *Der Nachweis kleiner Mengen Chromat mit Wasserstoffperoxyd* kann nach M. FUJIMOTO² durch Verwendung von Ionenaustauschern verbessert werden. Man versetzt 1 Tr. der zu untersuchenden Chromatlösung auf einer Tüpfelplatte mit einigen Körnchen der stark basischen Anionenaustauscher Amberlite IRA-400 oder IRA-411, die man mit 2 n Salzsäure in die RCl-Form gebracht hat. Nach 3—5 min fügt man 1 Tr. n Schwefelsäure (oder besser 1 Tr. 6 n Essigsäure) und 1 Tr. 10% iger H_2O_2 -Lösung zu. Je nach der Chrommenge färben sich die Harzkörnchen grau, veilchenblau oder violettbraun. Die Färbungen bleiben etwa 10 min bestehen und verblassen dann. Die Beobachtung erfolgt wie früher angegeben³. Die Erfassungsgrenze beträgt $0,3 \mu\text{g Cr}$, die Grenzkonzentration $1:10^5$. Chrom(III) wird vor Ausführung der Reaktion am besten mit heißer, gesätt. KMnO_4 -Lösung zu Chrom(VI) oxydiert. FeII , FeIII , Ni , Co , MnII , UVI beeinträchtigen die Reaktion nicht. Essigsäure stört auch in großem Überschuß nicht, sie bewirkt im Gegenteil eine Vertiefung der Färbung. H. KURTENACKER

Molybdän. Nach B. RICCA und G. D'AMORE⁴ kann Molybdän(VI) auf Grund der mit Cyanoferrat(II) erhaltenen Braunfärbung spektrophotometrisch bestimmt werden. Um das $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 2\text{MoO}_3$ am Ausfallen zu hindern, setzt man der Lösung Oxalat-Ionen in ausreichender Menge zu. Die braune Lösung absorbiert das Licht zwischen 4500 und 7500 Å. Der Bestimmungsfehler hängt von der zur Messung gewählten Wellenlänge des Lichtes ab. Soll der Fehler nicht größer sein als 0,5—1%, so ist die Bestimmung bei 4500 Å in einem Bereich von 7—40 $\mu\text{g Mo}/\text{ml}$, bei 6000 Å zwischen 8 und 70 $\mu\text{g}/\text{ml}$ und bei 7500 Å zwischen 20 und 200 $\mu\text{g}/\text{ml}$ anwendbar. Störend wirken alle Ionen, die mit dem Reagens Niederschläge oder Färbungen geben. Al^{3+} , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- stören nicht; PO_4^{3-} , As^{3-} , SiO_3^{2-} können in etwa gleicher Menge wie Mo zugegen sein ohne zu stören, CrO_4^{2-} oder WO_4^{2-} in $1/10$ der Mo-Menge. Mit Hilfe des Bestimmungsverfahrens wurde die Zusammensetzung der bei der Phosphatfällung nach dem Molybdatverfahren erhaltenen Niederschläge geprüft. Der nach Woy⁵ gefällte Niederschlag zeigte eine weitgehend konstante Zusammensetzung mit Mo: P = 11,84 — 11,89:1, während nach der Modifikation von M. FREY⁶ Niederschläge schwankender Zusammensetzung ausfielen (kalte

¹ J. Amer. chem. Soc. **71**, 2340 (1949); vgl. diese Z. **134**, 38 (1951/52).

² Bull. chem. Soc. Japan **27**, 347—350 (1954). Univ. Tokyo.

³ FUJIMOTO, M.: Bull. chem. Soc. Japan **27**, 48 (1954); vgl. diese Z. **145**, 299 (1955).

⁴ Ann. Chimica **45**, 69—80 (1955). Univ. Messina (Italien).

⁵ Chemiker-Ztg. **21**, 441 (1897).

⁶ Bull. Soc. chim. France [5] **17**, 685 (1950); vgl. diese Z. **134**, 148 (1951/52).

Fällung Mo:P = 11,08 — 11,48:1; heiße Fällung Mo:P = 12,63 — 12,70:1). — *Ausführung.* Man versetzt die zu prüfende Lösung mit 30 ml 20% iger $K_4Fe(CN)_6$ -Lösung und 20 ml 7,5% iger Oxalsäurelösung, ergänzt auf 100 ml und mißt die entstandene Farbe nach 30—35 min (bei kleinen Mo-Mengen nach 45 min) bei einer zwischen 4500 und 7500 Å liegenden Wellenlänge. H. FREYTAG

Wolfram. *Ein Verfahren zur Trennung und Identifizierung von Wolfram, Niob und Tantal* beschreibt R. VANOSSI¹ im Anschluß an seine früheren ähnlichen Untersuchungen² sehr ausführlich. Der Analysengang berücksichtigt die verschiedensten Störungen durch Elemente der Platingruppe, Gallium, Molybdän u. a. Das Wesen des Analysenganges besteht in der Extraktion der Rhodanidverbindungen von W, Nb und Ta mittels Äthylacetat. W wird aus alkalischer Lösung mittels Äthylacetat extrahiert und mit $SnCl_2$ nachgewiesen, Nb und Ta werden anschließend aus schwefelsaurer Lösung extrahiert, Ta wird mit Tannin, Nb mit Rhodanid identifiziert. — *Allgemeiner Analysengang.* Die Probe wird vorbereitet durch einen oxydierenden Säureaufschluß mittels HNO_3 , $HClO_4$, HCl und H_2SO_4 und anschließende Behandlung mit Salzsäure-Bromwasserstoffsäure in Gegenwart von Schwefelsäure. Os, Ru, Ge, Hg, Se, As, Sb, Sn, Re werden auf diese Art entfernt. Der Rückstand wird erhitzt, mit $HNO_3/HClO_4$ oxydiert und unter Zugabe von 0,1 g $KHSO_4$ bis zu einem Volumen von 0,3—0,6 ml eingengt. SiO_2 -reiche Proben werden zusätzlich mit Flußsäure abgeraucht, in besonderen Fällen wird eine Bisulfat- oder Alkalischmelze durchgeführt, oder Borsäure zugegeben, um vorhandenes Fluor zu binden. Der schwefelsaure Rückstand wird in Wasser aufgenommen und mit dem 4fachen Volumen einer 5 m Thiocyanatlösung versetzt, die 2—3 m salzsauer ist und 0,1 g Natriumsulfit enthält. Hierauf wird mit Äthylacetat ausgeschüttelt. Nach Reinigung der Äthylacetatextraktion mit Salzsäure (wobei vorhandenes Titan in die wäßrige Phase übergeht) engt man den Extrakt ein, fügt je einen Tropfen Salpeter- und Perchlorsäure sowie 0,2 ml Schwefelsäure zu, erhitzt und engt vorsichtig bis zu 0,05—0,1 ml ein, bei Gegenwart von Ta unter Zusatz von 0,02—0,03 g Kaliumhydrogensulfat. Pd, Zn, Ga, In scheiden sich zum Teil ab, Wolfram bleibt bei genügendem Bisulfatzusatz in Lösung. Aus der Färbung des Sulfatrückstandes können gewisse Schlüsse auf vorhandene Elemente gezogen werden. So deutet gelbroter Rückstand auf Pt, Pd, Rh, V, blauvioletter auf Ir, Mn, Co, blaugrüner (bei teilweiser Reduktion) auf Mo, W, V. — Der schwefelsaure Rückstand wird mit einigen Tropfen Wasser aufgenommen. Der Auszug mit Äthylacetat enthält Molybdän, das in bekannter Art nachgewiesen wird. Die wäßrige Phase wird mit je 1 Tr. Salpeter- und Schwefelsäure eingengt, dann gibt man 1 Tr. Wasser und 0,2 bis 0,4 ml Ameisensäure zu und kocht. Pd und Pt fallen aus, Rh gibt eine dunkle Opaleszenz. Die Operation unter Zugabe von Ameisensäure wird wiederholt. — Der durch Einengen erhaltene schwefelsaure Rückstand wird mit 0,2—0,3 ml H_2O , 5 m Natronlauge bis zur leicht alkalischen Reaktion (tropfenweise!) versetzt, dann wieder mit Salzsäure angesäuert und mit NH_3 alkalisch gemacht; hierauf fügt man 0,05 m Zirkonylchloridlösung hinzu, kühlt und zentrifugiert. Die Lösung enthält W, im Niederschlag befinden sich Nb und Ta. — Zur Identifizierung von Wolfram wird die alkalische Lösung von 0,5—0,7 ml mit 0,10 ml 8 m—9 m Thiocyanatlösung, dem gleichen Volumen 2 m $SnCl_2$ -Lösung und dem 1,5—2fachen Volumen an Salzsäure versetzt und geschüttelt. Eine vorübergehende Rotfärbung deutet u. a. auf Molybdän oder Eisen. Man gibt Wasser in einer Menge von $\frac{1}{3}$ des vorhandenen Volumens und Äthylacetat hinzu und schüttelt. Eine gelbgrüne Färbung zeigt W mit der Empfindlichkeit 2—4,5 µg an. Der Nachweis von Niob und Tantal erfolgt, indem

¹ An. Asoc. Quím. argent. **42**, 59—89 (1954).

² VANOSSI, R.: Diese Z. **138**, 211, 275 (1953); **139**, 221 (1953); **143**, 304 (1955).

der oben erhaltene Niederschlag der Nb- und Ta-Hydroxyde mit 0,3—0,5 ml H_2SO_4 versetzt, auf 50°C gegebenenfalls unter Zugabe einiger Tropfen Ameisensäure erhitzt wird, um Pt, Pd, Rh auszufällen. Die 4,5—5 m schwefelsaure Lösung wird dann gekühlt, mit dem 2fachen Volumen an Äthylacetat und 0,1—0,2 ml 4 m Fluoridlösung versetzt und geschüttelt. Die Extraktion wird gegebenenfalls wiederholt. Die wäßrige Phase wird mit 0,05 g Borsäure versetzt und zur Identifizierung von Niob aufbewahrt. Die Äthylacetatphase wird mit $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{3}$ ihres Volumens an 4 m Schwefelsäure ausgewaschen. Nach Zusatz von wenig Borsäure wird mit 2—3 Tr. $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$ oxydiert und eingedampft. Der schwefelsaure Rückstand von 0,05 bis 0,1 ml wird mit 0,7—0,8 ml Wasser und ungefähr 0,3 g Ammoniumoxalat als Puffer (auf 0,1 ml H_2SO_4 0,28 g Oxalat) versetzt, erwärmt und mit 0,15 ml 5% iger Tanninlösung gemischt. An der innerhalb von 10 min auftretenden Gelbfärbung können noch 4,5—7 μg Ta erkannt werden. — Der Nachweis von Niob erfolgt, indem man der oben erhaltenen Lösung 0,5 ml Äthylacetat, $\frac{1}{4}$ des Volumens an Salzsäure und $\frac{1}{6}$ des Volumens an 8—9 m Thiocyanatlösung zugibt. Gelbfärbung zeigt Niob mit einer Empfindlichkeit von 1—2 μg Nb an. In der Originalarbeit ist noch eine zweite Möglichkeit des Nb- und Ta-Nachweises beschrieben. Außerdem finden sich darin weitere Angaben über Störungen des Analysenganges und deren Beseitigung.

IRMGARD SCHWEITZER

V. I. KUZNECOV, V. N. OBOŽIN und JE. S. PALŠIN¹ untersuchten die *Fällung des Wolframs in organischen Mitfällungsmitteln*. Sie prüften das Mitfallen bei Anwendung von 12 der bekanntesten Fällungsmittel durch Zusatz dieser Stoffe zu 100 ml Wasser, das 100 μg W als Na_2WO_4 enthielt und mit Salzsäure bis auf 0,03 n angesäuert war. Keine dieser Mitfällungsmittel fällte das gesamte W bei der Verdünnung 1:200000 vollständig aus. Dagegen führte die Ausfällung des Wolframs durch kombinierte Stoffe zum Ziel. Durch Zusatz von Filterpapierbrei, 50 mg Tannin und 10 ml einer 1% igen wäßrigen Methylviolettlösung wird Wolfram in der Hitze sogar bei einer Verdünnung von 1:10¹⁰ (gleich $5 \cdot 10^{-10}$ mol/l) quantitativ gefällt. Der Nachweis der Vollständigkeit der Ausfällung wurde radiochemisch mit Hilfe des radioaktiven Isotops ¹⁸⁵W geführt. — Es wird geschlossen, daß ein einzelnes Mitfällungsmittel nicht gleichzeitig kolloidales W und in Form verschiedener Ionen vorliegendes Wolfram fällen kann. — Das ausgearbeitete Verfahren ermöglicht auch eine vollständige Trennung des Wolframs von großen (1—100 mg) Mengen Ca, Mg, Al, Si und anderen Elementen, jedoch nicht von Mo und Ti. Chloride und Salzsäure stören die Vollständigkeit der Ausfällung nicht.

A. VON WILPERT

Uran. I. TSUBAKI² beschreibt eine *Methode zur Abtrennung des Urans von Eisen und zur Uranbestimmung*. Zur Entfernung des Eisens fällt man dieses mit Ammoniumcarbonat oder Kupferron. Diese Möglichkeit ist aber nur anwendbar, wenn das Uran nicht als Uran(IV) vorliegt und die abzutrennende Eisenmenge nicht zu groß ist. Die zweite Möglichkeit der Trennung liegt in der Reduktion Uran(VI) zu Uran(IV) und Eisen(III) zu Eisen(II) mit anschließender Ausfällung des Uran(IV) mit Ammoniumcarbonat. Die gravimetrische Uranbestimmung geschieht durch Ausfällung mit Ammoniak. Hierbei muß, wenn Uran(VI) vorliegt, Ammoniumchlorid zugesetzt werden. Liegt Uran(IV) vor, kann der Zusatz unterbleiben. Zur maßanalytischen Uranbestimmung mit Kaliumpermanganatlösung löst man die Probe (U_3O_8) in einer schwefelsauren AmmoniumvanadatLösung. Dadurch wird verhindert,

¹ Ž. anal. Chim. 10, 32—37 (1955) [Russisch]. Akad. Wiss. UdSSR, Moskau.² Japan. Analyst 4, 77—79 (1955) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Industr. Techn. Res. Inst., Osaka (Japan).

daß Uran(IV) durch Luft oxydiert wird, denn Vanadin(IV), welches durch Reduktion des Vanadin(V) durch Uran(IV) entstanden ist, ist gegen Luftoxydation stabil.

K. BRODERSEN

GY. ALMÁSSY und M. VIGVÁRI¹ benutzen zur *papierchromatographischen Trennung von Uran* die Erfahrungen, daß die Änderung der Säurekonzentration des Lösungsmittels bei der papierchromatographischen Trennung von Metall-Ionen vorteilhaft ist, weil mit zunehmender Säurekonzentration der Sättigungswert größer wird und dadurch nicht nur eine bessere Trennung, sondern auch eine größere Dichte der Flecke erreichbar ist. Die Trennung des Urans von Eisen ist mit dem Lösungsmittel, Äther-Alkohol-konz. Salpetersäure (70:23:7) vollständig, der R_f -Wert von UO_2^{2+} beträgt 0,84, der des Eisens 0,14. Dem Eisen ähnliche Werte ergeben Mg-, Ca-, Ni-, Co-, Zn-, Mn-, Al-, V-, Mo-, Pb-, Cu- und Th-Ionen. Entwickelt wird mit Kaliumhexacyanoferrat(II). Mit Vergleichslösungen bekannter Konzentration ist eine quantitative Auswertung der Flecke mit einem Fehler von $\pm 30\%$ möglich.

J. PLANK

H. A. MAHLMAN und G. W. LEDDICOTTE² beschreiben die *Bestimmung von Uranspuren in synthetischen Proben, Erzen und Bodenproben* mittels Neutronenaktivierungsanalyse. Das Verfahren beruht darauf, daß das ^{235}U mit thermischen Neutronen nach der Gleichung $^{235}\text{U}(n, \gamma)^{236}\text{U} \xrightarrow{\beta^-} ^{236}\text{Np}$ reagiert. Das gebildete ^{236}Np ($T_{1/2} = 2,3$ Tage) wird mit LaF_3 als Träger abgetrennt und gemessen. Aus der Messung läßt sich der Urangehalt der Probe nach Vergleich mit einer Standardprobe bekannten U-Gehaltes auf $\pm 10\%$ genau berechnen. Bezüglich der sehr ausführlichen Arbeitsvorschrift muß auf das Original verwiesen werden.

F. WEIGEL

Halogene. Zum Nachweis von Fluor-Ionen gibt N. I. GOLDSTONE³ eine verbesserte Methode an, die sich eng an den Nachweis als *Natriumfluorsilicat* von A. O. GETTLER und L. ELLERBROOK⁴ anschließt, bei dem unter dem Mikroskop die charakteristischen hexagonalen Kristalle von Na_2SiF_6 beobachtet werden. Es sollen noch $0,2 \mu\text{g F}^-$ nachgewiesen werden können. Man destilliert als H_2SiF_6 aus einem Porzellantiegel, der mit einem Deckel bedeckt ist, an dessen Unterseite ein Tropfen hängt, in dem die destillierenden Säuren gelöst und anschließend als Na_2SiF_6 mikroskopisch nachgewiesen werden. Zur Herstellung der Lösung des hängenden Tropfens löst man 1 g NaCl und 3 g Glycerin in Wasser, gibt 2 Tr. 40%ige Formaldehydlösung zu, verdünnt auf 100 ml und filtriert. Die besten Ergebnisse gewinnt man bei Einhaltung einer Temperatur von 170°C während der Destillation. Die Unterscheidung von anorganischen Fluoriden und Monofluorcarbonsäure mit diesem Nachweis ist möglich. Letztere gibt den Nachweis erst, wenn man die Substanz vorher mit Soda verschmolzen hat.

J. M. CHILTON und A. D. HORTON⁵ ändern das *Verfahren der acidimetrischen Fluoridbestimmung mit Aluminiumsalzlösung* nach A. KURTENACKER und W. JURENKA⁶ dahin ab, daß sie die visuelle Endpunktsbestimmung durch die potentiometrische Arbeitsweise ersetzen. Zugabe von Aceton oder Alkohol zur Analysenlösung ergibt schärfere Potentialsprünge. Als Maßflüssigkeit wird an Stelle der Aluminiumchloridlösung eine Lösung von Kaliumaluminiumalaun verwendet, die

¹ Magyar Kémiai Polyróirat **61**, 109—111 (1955) [Ungarisch]. (Mit dtsh. Zus. fass.) Univ., Debrecen (Ungarn).

² Analyt. Chemistry **27**, 823—825 (1955). Nation. Lab., Oak Ridge, Tenn. (USA).

³ Analyt. Chemistry **27**, 464—466 (1955). Dpmt. Health, New York N. Y. (USA).

⁴ Amer. J. med. Sci., **197**, 625 (1939).

⁵ Analyt. Chemistry **27**, 842—844 (1955). Nation. Lab., Oak Ridge, Tenn. (USA).

⁶ Diese Z. **82**, 210 (1930).

durch Einwaage der berechneten Menge des analysenreinen Salzes erhalten wird und keine besondere Titerstellung erfordert. Das Verfahren gibt in NaF-Lösungen auf 0,2%, in Fluorsilicatlösungen auf 0,6% genaue Resultate. In Wässern mit 0,1 bis 3,5 mg F/ml kann das Fluor unmittelbar bestimmt werden. In Anwesenheit von Phosphat, Pb, Al, Ca ist Destillation aus Perchlorsäurelösung notwendig, UVI, Fe, Cu, Co, Ce und La können auch durch Fällung als Hydroxyde entfernt werden. Borhaltige Proben werden mit Soda geschmolzen, um etwa vorhandene Borfluor-komplexe zu zersetzen. Die Destillation wird nach WILLARD-WINTER durchgeführt (Fluorgehalt etwa 5 mg). Man fängt das Destillat in schwacher Natronlauge (rosa gegen Phenolphthalein) auf, dampft im Platintiegel auf 2—3 ml ein, gibt konz. Salzsäure bis zum Erreichen von p_H 1 oder kleiner zu, sättigt die Lösung mit Natriumchlorid, fügt noch 2—3 g im Überschuß zu, rührt 5 min lang, gibt nun das gleiche Volumen Alkohol oder $\frac{2}{3}$ des Volumens der Lösung an Aceton zu, erhitzt auf 50—60° C, bringt den p_H -Wert mit carbonatfreier 1 n Natronlauge auf 7, wartet einige Minuten bis sich ein konstanter p_H -Wert eingestellt hat, und bringt nun mit 0,01 n Natronlauge auf p_H 7 $\pm$ 0,5. Man titriert mit Kaliumalaunlösung und entnimmt den Endpunkt der Titrationskurve. — Um die störenden Metalle als Hydroxyde zu entfernen, versetzt man die weniger als 10 ml betragende Lösung (etwa 10 mg F enthaltend) mit n Natronlauge (1 ml im Überschuß) unter längere Zeit anhaltendem magnetischem Rühren, ergänzt nach Überführen in ein Zentrifugierrohr auf 10 ml, zentrifugiert und verarbeitet 5 ml der überstehenden klaren Lösung wie oben.

K. BRODERSEN

Bei der Fluorbestimmung in löslichen Fluoriden oder Silicofluoriden durch Titration mit Eisen(III)-chloridlösung ergeben sich nach K. KADIČ und Z. ŘEZAČ¹ schärfere Resultate, wenn man den Endpunkt der Titration nicht visuell oder potentiometrisch, sondern polarometrisch (amperometrisch) bestimmt. Unter den unten angegebenen Bedingungen (p_H 5—7) sind die Fehler nicht größer als $\pm$ 0,3%. Kleine Mengen Sulfat stören nicht, größere Mengen bewirken durch Abscheidung von Natriumsulfat, das Fluorid mitreißt, zu niedrige Fluorwerte. Für unlösliche Fluoride (Flußspat) ist das Verfahren ungeeignet. — *Ausführung.* Man bringt 25 ml der zu untersuchenden Lösung mit 0,1 n NaOH- oder 0,1 n HCl-Lösung auf p_H 5—7 (Indicator Bromkresolpurpur). Silicofluoridlösung wird zunächst in der Hitze mit 0,1 n NaOH-Lösung bis zur bleibenden Rotfärbung von Phenolphthalein versetzt, dann wird mit 0,1 n Salzsäure entfärbt und anschließend der p_H -Wert eingestellt. Die erhaltene Lösung versetzt man mit dem gleichen Volumen Äthanol und so viel Natriumchlorid (etwa 8 g), daß am Schluß der Titration noch festes Salz verbleibt. Hierauf titriert man mit FeCl₃-Lösung (12 g/l, 1 ml entspricht etwa 5 mg F), die man anfangs in 1 ml-Anteilen, später zu 0,5 ml zugibt. Nach jedem Zusatz wird mit Rührer gut gemischt und gleichzeitig CO₂ durchgeleitet. Zur Ablesung stellt man den Rührer ab und leitet CO₂ nur über die Oberfläche der Lösung. An die Elektroden (tropfende Quecksilberelektrode, gesätt. Kalomelektrode) wird eine Spannung von 0,0 V (gemessen gegen die Kalomelektrode) angelegt. Das Galvanometer zeigt während der Titration nur einen kleinen Ausschlag. Erst nach Überschreiten des Äquivalenzpunktes nimmt der Diffusionsstrom mit der Zugabe der Eisen-Ionen zu.

H. KURTENACKER

Zur polarographischen Bestimmung von Fluorid- und Eisenspuren in sauerstoff- und peroxydhaltigen radioaktiven Lösungen verwendet C. E. SHOEMAKER² folgendes

¹ Chem. Listy 49, 570—572 (1955) [Tschechisch]. Ges. chem. metallurg. Prod., Außig/Elbe (ČSR).

² Analyt. Chemistry 27, 552—556 (1955). Monsanto Chemical Co., Miamisburg, Ohio (USA).

Verfahren. *Eisenbestimmung.* Nach Oxydation etwa vorhandenen zweiwertigen Eisens mit Salpetersäure wird der Eisengehalt in 0,1 n Kaliumnitratlösung mit einem Gehalt von 0,01 n Salpetersäure aus der Höhe der Reduktionsstufe bei $E_{1/2} = +0,49$ V gegen die gesätt. Kalomelektrode bestimmt. In 10^{-5} — $5 \cdot 10^{-4}$ m Lösung ist sie der Konzentration linear proportional. Sind in der Probe Komplexbildner enthalten, so wird zunächst das Hydroxyd gefällt und dieses in der Grundlösung gelöst. *Zur Fluoridbestimmung* wird die Erniedrigung dieser Eisenstufe durch die Komplexbildung mit Fluorid ausgewertet. Die Probe wird hierzu nach Zugabe von 0,5 ml 70%iger Schwefelsäure 2 Std bei 150° C destilliert, die Dämpfe werden mit einem schwachen kohlenstofffreien Luftstrom in eine eisgekühlte Vorlage geführt und dort in 10 ml einer Standardeisen(III)-lösung absorbiert, die 0,1 n an Kaliumnitrat und 0,01 n an Salpetersäure ist. Anschließend wird von 0,7—0,2 V polarographiert und an Hand von Eichkurven mit verschiedenen, aber bekannten Eisen-Fluoridverhältnissen analysiert. Der Fehler bei NaF-, PbClF-, CaF₂- und LaF₃-Bestimmungen in Mengen zwischen 1 und 110 µg Fluorid und bei Eisenbestimmungen bis hinab zu 0,33 µg liegt unter 15%. Voraussetzung ist allerdings die Verwendung einer konstant mit 600 U/min rotierenden Platinmikroelektrode, die äußerst sorgfältig mit konz. Salzsäure gereinigt, einige Stunden in 10%iger Natriumcyanidlösung konditioniert ist und immer wieder von neuem mit dieser Lösung vorbehandelt wird. Andernfalls ist das Polarogramm durch die Sauerstoffstufe gestört, die auch dann auftritt, wenn negativere Potentiale als 0,2 V angelegt werden. Größere Mengen Sulfat, Chlorid oder Borat, (das Letzte bei der Fluoridbestimmung) müssen entfernt werden.

K. CRUSE

Zur colorimetrischen Bestimmung kleiner Mengen Chlor-Ionen (< 180 ppm.) lassen J. L. LAMBERT und S. K. YASUDA¹ die Lösung über eine Säule mit Silberjodat fließen, wobei Cl⁻ gegen JO₃⁻-Ionen ausgetauscht werden, welche dann mit Cadmiumjodid unter Bildung von Jod umgesetzt werden. Die mit Stärkelösung auftretende Blaufärbung wird bei 615 mµ colorimetrisch gemessen. (Es wird das früher² beschriebene Cadmiumjodid-Linearstärkereagens verwendet). Die Absorption ist der Konzentration an Chlor-Ionen proportional. Bromid und Jodid geben die gleichen Reaktionen. Sie sind aber z. B. in natürlichen Wässern meist nicht vorhanden.

Bei dem Nachweis von Bromat mit Mangan(II)-salzen stört nach H. FUKA-MAUCHI und S. OBATA³ Chlorat, welches ebenfalls Mn^{II} oxydiert. Zur sicheren Feststellung von Bromat genügt also nicht die Feststellung des Niederschlages von manganiger Säure, man muß vielmehr auf das nach der Gleichung $5\text{Mn}^{2+} + 2\text{BrO}_3^- + 4\text{H}_2\text{O} = 5\text{MnO}_2 + \text{Br}_2 + 8\text{H}^+$ entstehende Brom prüfen. Mit der Reaktion können dann noch 13 µg Bromat in 0,25 ml erkannt werden.

G. DENK

Über die coulometrische Bestimmung von Halogeniden durch elektrolytisch bei konstanter Stromstärke entwickelte Silber-Ionen und Endpunktsbestimmung mit Adsorptionsindikatoren haben P. S. TUTUNDŽIĆ, I. DOROSLOVAČKI und O. TATIĆ⁴ berichtet. Es wird in Kaliumnitratlösung als Anolyt (60 ml) an einer Feinsilberanode unter kräftigem Rühren und unter möglichst langem Lichtabschluß titriert. Die Indicatoren werden zweckmäßig erst kurz vor Erreichen des Endpunktes

¹ Analyt. Chemistry **27**, 444—446 (1955). State College, Manhattan, Kan. (USA).

² LAMBERT, J. L.: Analyt. Chemistry **23**, 1247 (1951); vgl. diese Z. **136**, 299 (1952).

³ Jap. Analyst. **4**, 25—26 (1955) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) College of Pharmacy, Tokio (Japan).

⁴ Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 481—488 (1955). Univ. Belgrad (Jugoslav.).

zugesetzt. Die Stromstärke wird derart eingestellt, daß die Titration jeweils in 10 min beendet ist (10^{-6} — 10^{-7} Val/sec entsprechend bis zu 100 mA). Als Kathode wird eine Platinelektrode in Kaliumnitratlösung verwendet, die durch einen mit Glasfritte abgeschlossenen Heber mit dem Anolyten verbunden ist. — Zur Chloridbestimmung wird bei 10^{-2} m Chloridlösung in 1 m KNO_3 -Lösung mit 25% Äthanol, bei $4,2 \cdot 10^{-3}$ m Chloridlösung in 0,67 m KNO_3 -Lösung mit 35% und bei noch geringeren Chloridgehalten (bis zu $8 \cdot 10^{-4}$ m) in 0,25 m KNO_3 -Lösung mit 60% Äthanol titriert. Als Indicator dienen 4—6 Tr. 0,1% iger Lösung von Dichlor(R)-Fluorescein in 65% igem Äthanol. Für 10^{-2} , 10^{-3} bzw. 10^{-4} m Bromid- und Jodidlösungen werden 1, 0,5, bzw. 0,33 m KNO_3 -Lösungen verwendet, zweckmäßig mit 1 ml 6 m Essigsäure versetzt. Als Indicator bei Bromid- und Jodidtitrationen dienen einige Tropfen 0,5% ige Lösung von Eosinnatrium. Die geringsten mit 1% Fehler bestimmbaren Mengen sind: 1,77 mg Cl^- , 1,20 mg Br^- und 0,76 mg J^- entsprechend 4,83, 1,45 bzw. 0,58 Coulomb. Bei 20 mg Halogen-Ion in 60 ml sinkt der Fehler bereits auf etwa 0,2%.

K. CRUSE

Zur Trennung und darauf folgenden komplexometrischen Bestimmung von Mangan fällen es H. FLASCHKA und H. ABDINE¹ mit Thioacetamid als Sulfid und lösen den abgetrennten Niederschlag in Salzsäure. — *Arbeitsweise.* Zur neutralen oder schwach sauren Manganlösung gibt man mindestens das Fünffache der theoretisch erforderlichen Menge an Thioacetamidlösung (2 g in 100 ml Wasser), fügt 3 g Ammoniumchlorid hinzu, verdünnt auf etwa 100 ml, macht mit konz. Ammoniak deutlich alkalisch und erhitzt zum Sieden. Man hält 3 min fast beim Sieden, filtriert dann durch einen Porzellanfiltriertiegel (A2) und wäscht mit Wasser. Den Niederschlag löst man mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure, wäscht den Tiegel mit Wasser, verdünnt die Lösung auf etwa 50 ml und verkocht den Schwefelwasserstoff. Dann läßt man abkühlen, versetzt mit etwa 3 mg Ascorbinsäure, einem Tropfen Methyrolösung (0,02% ige in Äthanol), mit Ammoniak bis zur deutlichen Gelbfärbung, 5 ml Pufferlösung (13,5 g NH_4Cl + 88 ml konz. Ammoniak + 250 ml Wasser) und Eriochromschwarz T-Indicatorpulver (1 Teil + 200 Teile NaCl) bis zur deutlichen Rotfärbung. Schließlich titriert man mit KomplexonIII-lösung (37,22 g in 1 l dest. Wasser; 1 ml $\cong$ 5,493 mg Mn) bis zum Umschlag nach Blaugrün. — Störungen durch Spuren von Schwermetallen lassen sich durch Zusatz einiger KCN-Kristalle zur ammoniakalischen Lösung vermeiden. Mengen von weniger als 2 mg Mn sind nur schwer fällbar. Man erhöht dann die Mn-Konzentration durch Zugabe einer bestimmten Menge Manganstandardlösung, die man bei der Berechnung berücksichtigt. Ein solcher Zusatz empfiehlt sich ebenfalls bei der Abtrennung des Mangans vor der komplexometrischen Ca- und Mg-Bestimmung. Die mitgeteilten Analysenergebnisse weisen einen Fehler von maximal 0,3 mg auf. Ca und Mg sind ohne Einfluß und finden sich quantitativ im Filtrat. F. SCHÄRTL

Eisen. K. M. SOMASUNDARAM und C. V. SURYANARAYANA² schlagen vor, bei der Eisen(II)bestimmung mit Permanganat an Stelle des REINHARDT-ZIMMERMANN-Reagens eine Natriumacetatlösung oder eine Boraxlösung zu verwenden. Durch den Zusatz der Puffersubstanzen wird der pH -Wert der Lösung erhöht und dadurch das pH -abhängige Oxydationspotential des Permanganats soweit gesenkt, daß keine Oxydation des Cl^- -Ions mehr eintreten kann, die Oxydation des Fe^{++} -Ions sich aber unverändert vollzieht. Man verwendet auf 20 ml der zu bestimmenden Eisenchloridlösung 4—12 ml 50% ige Natriumacetatlösung oder 10—40 ml 4% ige Boraxlösung. Die Genauigkeit entspricht der bei der Verwendung von REINHARDT-ZIMMERMANN'schem Reagens. Der Farbumschlag ist scharf von Gelb zu Orangerot.

¹ Chemist-Analyst 44, 8—9 (1955). Univ. Graz (Österreich).

² J. Indian chem. Soc. 32, 45—48 (1955). Annamalai Univ., Annamalainagar.

Die Titration von Eisen(II) mit Dichromatlösung kann nach N. A. GIBSON und R. A. WHITE¹ auch in Anwesenheit von stark gefärbten Metallsalzen durchgeführt werden, wenn man zur Endpunktsbestimmung mit Triphenylmethylarsoniumsalz versetzt und mit Äthylendichlorid ausschüttelt. Beim ersten Überschreiten des Endpunktes färbt sich die organische Schicht infolge Bildung von Triphenylmethylarsoniumdichromat gelb. Die Verhältnisse sind ähnlich wie bei den früher beschriebenen Permanganattitrations². Die Dichromattitration wird zur Eisenbestimmung in hochlegierten Stählen empfohlen, die viel Cr, Ni, Co oder Cu enthalten. Die Reduktion von Eisen(III) in diesen Lösungen erfolgt im JONES-Reduktor mit Zink, wobei man in schwefelsaurer Lösung arbeiten muß, da der Tetrachlorkomplex von Zink mit dem quaternären Arsonium-Ion ein unlösliches Salz bildet. SnCl_2 gibt ebenfalls ein unlösliches Salz und ist deshalb als Reduktionsmittel ungeeignet. — Zur Ausführung der Eisen(II)-bestimmung versetzt man 25 ml der zu untersuchenden Lösung mit etwa 200 ml n Schwefelsäure, fügt 10 ml 5%iger wäßriger Triphenylmethylarsoniumchloridlösung und 5 ml Äthylendichlorid zu und titriert mit 0,1 n $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung unter Schütteln bis zur Gelbfärbung der organischen Phase.

K. BRODERSEN

Y. OKA und M. MIYAMOTO³ kommen bei ihren Untersuchungen der Bedingungen für die spektrophotometrische Bestimmung von Eisen(II) mit Nitroso-R-Salz im wesentlichen zu denselben Ergebnissen wie J. A. DEAN und J. H. LADY⁴. Die Lösung des grünen Eisen(II)-komplexes hat ein Absorptionsmaximum bei 715 m μ . Bei passendem pH -Wert (6,0—6,2) entsteht die grüne Farbe augenblicklich, sie ändert sich aber beim Stehen und erreicht erst nach einigen Stunden einen stabilen Endwert. Dieselbe Endfärbung stellt sich beim Erhitzen im Wasserbad schon in 5—10 min ein. Das BEERSsche Gesetz ist im Bereich von 0,47—3,7 μg Fe/ml erfüllt. Man versetzt die Lösung mit Nitroso-R-Salz zu einer Konzentration von 0,06% (23—180facher Reagensüberschuß), stellt den pH -Wert auf 6,0—6,2 ein, verwendet als Reduktionsmittel für das Eisen Hydroxylaminsulfat und läßt entweder über Nacht stehen oder erwärmt auf dem Wasserbad.

H. KURTENACKER

Eine UV-spektrometrische Methode der Eisenbestimmung mit Komplexon geben Y. UZUMASA und M. NISHIMURA⁵ an. In 0,001—0,3 n salz- oder schwefelsaurer Lösung bildet sich ein löslicher Komplex, der auf 1 Mol Eisen(III) 1 Mol Äthylendiamintetraessigsäure enthält, dessen Absorptionsmaximum bei 260 m μ liegt. Die molare Absorption dieses Komplexes ist größer als die des Eisen(III)-rhodanids. Man versetzt zur Eisenbestimmung mit einem Überschuß an Komplexon in salzsaurer Lösung, verdünnt derart, daß die Lösung etwa 0,1 n salzsauer und 0,001 m an Komplexon wird, und mißt die Absorption bei 260 m μ in 1 cm-Quarzzellen gegen destilliertes Wasser als Vergleichslösung. Einzelheiten der Methode sollen später veröffentlicht werden.

K. BRODERSEN

F. BUSCARÓNS und J. L. MARÍN-MALUMBRES⁶ arbeiteten ein colorimetrisches Verfahren der Eisen(III)-bestimmung mit Kupferron aus, bei welchem man durch Anwendung eines mit Wasser mischbaren Lösungsmittels (Butylenglykol oder

¹ Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 413—417 (1955). Univ. Sidney, N.S.W.

² GIBSON, N. A., u. R. A. WHITE: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 115 (1955); vgl. diese Z. **148**, 141 (1955).

³ Sci. Rep. Res. Inst. Tōhoku Univ., Ser. A **6**, 77—82 (1954). Res. Inst. Mineral Dressing and Metallurgy.

⁴ Analyt. Chemistry **25**, 947 (1953); vgl. diese Z. **144**, 216 (1955).

⁵ Bull. chem. Soc. Japan **28**, 88—89 (1955). Hokkaido Univ., Sapporo (Japan).

⁶ An. Real. Soc. españ. Física Quím., Ser. B **51**, 117—120 (1955). Univ. Barcelona.

Methanol) ohne Extraktion auskommt. Zur vollen Ausbildung der Farbe ist es notwendig, der angesäuerten Eisen(III)-Lösung das Lösungsmittel und erst zum Schluß die Kupferronlösung zuzufügen. Die Säurekonzentration (Salz- oder Schwefelsäure) soll 8—10 Vol% betragen. Auf 1 Vol der wäßrigen Lösung sollen 1 Vol Butylenglykol oder 2 Vol Methanol vorhanden sein. — *Ausführung.* Zu der neutralen oder schwach sauren Untersuchungssubstanz gibt man 8—10% ihres Volumens an konz. Salzsäure, und die doppelte Menge des Ausgangsvolumens an Methanol oder die gleiche Menge an Butylenglykol. Man homogenisiert durch Umschütteln und fügt dann die notwendige Menge der 6% igen wäßrigen Lösung von Kupferron zu, die nach F. G. GERMUTH¹ durch Zugabe von 0,05 g Phenacetin auf 100 ml Lösung stabilisiert werden kann. Die notwendige Menge kann in einem vorhergehenden Versuch bestimmt werden, in dem man ohne das Lösungsmittel nach der obigen Angabe Kupferron zufügt und darauf achtet, wann die ersten weißen Kristalle von überschüssigem Kupferron auftreten). Man mißt unter Verwendung von Blaufilter. Die Färbung ist mehrere Tage konstant und auch gegen Erhitzen unempfindlich. Man kann bis $5\text{ }\mu\text{g Fe}$ bis zu einer Grenzverdünnung von 1/200000 bestimmen.

IRMGARD SCHWEITZER

Kobalt. Für die Titration von Kobalt mit Cyanoferrat(III) ersetzen H. DIEHL und J. P. BUTLER² das Ammoniak durch Äthylendiamin, wodurch der Potentialsprung beim Äquivalenzpunkt schärfer wird (0,5 gegen 0,2 Volt). Ist gleichzeitig ein Äthylendiaminsalz vorhanden, so erfolgt rasche Potentialeinstellung. Durch Zugabe von Citrat, Tartrat oder Sulfosalicylat ist die Titration auch bei Gegenwart von Fe, Ni und Cu möglich. Mn wird durch $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ebenfalls oxydiert, aber bei Anwesenheit von Sulfosalicylat sind die beiden Potentialsprünge für Co und Mn auch bei großem Manganüberschuß (40:1) deutlich getrennt. Chromat, Molybdat, Wolframat, Vanadat und Silber stören nicht, wenn mit CoSO_4 zurücktitriert wird. Chromat allein kann mit Wasserstoffperoxyd reduziert werden. — *Ausführung.* *Co in Bronze.* Man löst die Probe (< 1 g, mit 5—30 mg Gehalt an Co) in möglichst wenig Salpetersäure, gibt 5 ml Überchlorsäure hinzu, raucht ab, verdünnt auf 30 ml und kocht 5 min. Nach dem Abkühlen leitet man 10 min reinen Stickstoff hindurch, gibt 2,5—5 ml Äthylendiamin hinzu und titriert mit 0,01 n $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Lösung potentiometrisch mit Platin-Kalomelektroden. Die Cyanoferratlösung wird gegen CoSO_4 eingestellt. — Bei Anwesenheit von Silber löst man die Probe in 5 ml Salpetersäure + 5 ml Überchlorsäure, raucht ab, verdünnt auf 30 ml und kocht 10 min. Nach dem Abkühlen leitet man N_2 durch die Lösung, gibt konz. Natronlauge hinzu bis eben ein Niederschlag auftritt, versetzt rasch mit 5 g Natriumcitrat, einem Überschuß von $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Lösung und 2 ml Äthylendiamin und titriert mit 0,01 n CoSO_4 -Lösung zurück. — *Rostfreie Stähle.* Zur Lösung der Probe (etwa 1 g) in 5 ml Salpetersäure + 10 ml Salzsäure gibt man 6 ml Überchlorsäure, raucht ab und verdünnt auf 30 ml. Dann fügt man 4 ml 15%iges Wasserstoffperoxyd hinzu, kocht 10 min, versetzt mit 3 g Sulfosalicylsäure und nach dem Durchleiten von N_2 mit 5 ml Äthylendiamin und titriert. — *Chrom-Vanadin-Molybdänstahl.* 0,1—0,2 g löst man mit 5 ml Salpetersäure + 5 ml Salzsäure, gibt 5 ml Überchlorsäure hinzu, raucht ab, verdünnt auf 30 ml und kocht 10 min. Dann stellt man mit konz. Natronlauge pH 2—2,5 ein, leitet 10 min Stickstoff hindurch, fügt 5 ml einer gesättigten Natriumcitratlösung, einen Überschuß an $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Lösung und 2,5 ml Äthylendiamin hinzu und titriert mit CoSO_4 -Lösung. — *Stellit.* Man löst etwa 2 g in 60 ml Salzsäure, gibt 50 ml Überchlorsäure hinzu, raucht ab, verdünnt auf 150 ml, versetzt mit 10 ml 15%igem Wasserstoffperoxyd, kocht und verdünnt im Meßkolben

¹ Chemist-Analyst 17, 3 (1928).

² Analyst. Chemistry 27, 777—781 (1955). State College Ames, Iowa (USA).

zu 1 l. Ein aliquoter Teil davon mit 5—30 mg Co wird nach Zugabe von 2 g Sulfosalicylsäure und 2,5 ml Äthylendiamin in üblicher Weise titriert. G. DENK

A. K. BABKO und M. V. KOROTUN¹ berichten über ein volumetrisches Bestimmungsverfahren für Kobalt mit Dimethylglyoxim. In Abwesenheit von Ni wird die neutrale Co-Salzlösung mit 2 g NH_4Cl und NH_3 bis zur Co-Ammoniakatbildung versetzt, auf 50—70 ml verdünnt und mit Dimethylglyoximlösung titriert (11,6 g Dimethylglyoxim + 200 ml n Alkalilauge im Liter; Titerstellung mit Ni-Lösung). Co bindet 2 Mol Dimethylglyoxim, oxydiert in NH_3 -Lösung rasch zu Co^{3+} (Übergang der braunen Lösung in Gelb) was die Bestimmung des Titrationsendes erleichtert, welches durch ein Indicatorpapier angezeigt wird, das mit Ni-Salz getränkt ist (Ni-Salz, NH_4Cl und NH_3 , getrocknet; Rosafärbung zeigt das Ende der Titration an; zur Vermeidung der Bildung des braunen Co-Dimethylglyoxims wird der Tüpfeltropfen nicht direkt auf das Indicatorpapier aufgesetzt). Es empfiehlt sich, eine zweite Titration nachfolgen zu lassen, bei der man rasch bis fast zum Ende titriert, dann mit etwas NH_4 -Persulfat oxydiert, zur Zerstörung des Überschusses kocht und die Titration bei Erreichen der Rosafärbung des Indicatorpapiers beendet. Die Co-Werte sind um 0,5—1% zu hoch (bei 0,04—0,09 g Co). — In Gegenwart von Fe^{3+} , Cr, Al, Mo, W, V werden zur Co-Salzlösung 10 ml konz. H_2SO_4 und 15 g krist. Natriumpyrophosphat zugefügt. Man erhitzt auf 70—80° C, versetzt nach dem Abkühlen mit NH_3 bis zum schwachen Geruch und titriert. In Gegenwart von Fe^{3+} ist NH_3 -Überschuß zu vermeiden (bei Himbeerfärbung des Indicatorpapiers wird mit etwas NH_4 -Persulfat oxydiert). Die Ergebnisse sind um + 0,3% zu hoch. — In Gegenwart von Ni wird zunächst die Summe beider Elemente (wie Co allein) titriert, sodann wird aus einer anderen Probe Ni allein titriert, wobei Co in das Purpureosalz $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ übergeführt wird. Die neutrale Co-Ni-Lösung (25—30 ml) wird mit 10—12 g trockenem NH_4Cl , 7—8 ml konz. NH_3 und 1—1½ g NH_4 -Persulfat versetzt, nach 10 min erhitzt und 2—3 min zwecks Zerstörung des Persulfats gekocht. Nach dem Abkühlen neutralisiert man mit Salzsäure bis nur ein schwacher NH_3 -Geruch verbleibt, verdünnt auf 50—70 ml und titriert (Indicatorpapier), ohne das Purpureosalz zu filtrieren. Schwache Rosa- oder Gelblichfärbung der Lösung (nicht gelbbraun!) begleitet die richtige Ausführung. Die Ergebnisse sind um 0,9% im Mittel zu hoch. — In Gegenwart von Ni und außerdem Cr, Mo, W, Fe, Al, Cu ist der Zusatz von $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ nicht zulässig, da er die Bildung des Purpureosalzes verhindert. Die Fremdmetalle werden in diesem Falle mit ZnO entfernt. Dazu wird die saure Lösung mit konz. NH_3 bis zum Beginn des Ausfallens der Hydroxyde versetzt, die dann in einigen Tropfen Salzsäure (1:1) gelöst werden; dann fügt man 10—12 g krist. Zinksulfat zu, verdünnt auf 150—170 ml, erwärmt, fällt mit ZnO, füllt auf 250 ml auf und filtriert durch ein trockenes Filter. In 2 aliquoten Teilen (je 50 ml) werden die Summe Ni + Co und Ni allein wie oben bestimmt. — Cu wird aus der möglichst schwach sauren Lösung durch Al-Späne entfernt; zur Bestimmung der Summe Ni + Co wird das gelöste Al durch Zusatz von Alkalitartrat gebunden, worauf man wie oben ohne Berücksichtigung des Al verfährt. Die Abweichungen in den Resultaten nach der Fällung durch ZnO übersteigen nicht die Titrationsfehler bei reinen Salzen. A. VON WILPERT

Die colorimetrische Kobaltbestimmung mit β -Nitroso- α -naphthol von BARON² haben A. CLAASSEN und A. DAAMEN³ für die Bestimmung von Kobaltsuren in

¹ Ž. anal. Chim. **10**, 100—106 (1955) [Russisch]. Ševčenko-Univ., Kiew (UdSSR).

² BARON, H.: diese Z. **140**, 173 (1953).

³ Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 547—553 (1955). N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven (Holland).

Eisen- und Nichtisenmetallen modifiziert. Die Verff. verwenden zur Extraktion an Stelle des feuergefährlichen Toluols das nicht brennbare Chloroform. Gold, Palladium, Platin und über 25 mg Kupfer stören die Bestimmung; Sn^{II} und Fe^{II} müssen vor der Bestimmung zu Sn^{IV} und Fe^{III} oxydiert werden. Die Methode eignet sich besonders zur *Kobaltbestimmung in Stahl, Nichtisenlegierungen und Nickel*. — *Ausführung*. In einem 100 ml-Becherglas gibt man zur nicht mehr als 0,2 mg Kobalt enthaltenden, schwach sauren Probelösung genügend 40% ige Natriumcitratlösung, um alle 3- und 4 wertigen Metalle in Lösung zu halten. 10 ml genügen für 350 mg Eisen; bei Kobaltbestimmungen in Stahl nimmt man für eine 0,5 g-Probe 15 ml und für eine 1 g-Probe 25–30 ml Citratlösung. Man verdünnt danach auf 50–75 ml, bringt mit Salzsäure oder Natronlauge unter Verwendung von Indicatorpapier auf pH 3–4, läßt abkühlen, fügt 10 ml 3% ige Wasserstoffperoxydlösung und nach einiger Zeit 2 ml Reagenslösung (siehe unten) zu. Nach 30 min extrahiert man in einem 125 ml-Scheidetrichter mit 25 ml Chloroform, von denen man 2×5 ml zum Ausspülen des Becherglases genommen hat. Nach 1 minutigem Schütteln wiederholt man die Extraktion mit je 10 ml Chloroform 2 mal, verdünnt die vereinigten Extrakte mit Chloroform auf 50 ml, bringt alles in einen sauberen Scheidetrichter, versetzt mit 20 ml 2 n Salzsäure, schüttelt 1 min, trennt die Phasen, schüttelt nochmals 1 min mit 20 ml 2 n Natronlauge und wiederholt diese letzte Operation mit Natronlauge nochmals. Man filtriert die Chloroformlösung durch ein Baumwollfilter, verwirft die ersten Milliliter und colorimetriert bei 530 m μ gegen reines Chloroform in 1 cm-Zellen bei 0,02–0,2 mg Co, in 2 cm-Zellen bei 10–100 μg Co und in 4 cm-Zellen bei 5–50 μg Co. — Bei Anwesenheit von mehr als 100 mg Nickel soll der pH -Wert nach der Reagenszugabe 3,0–3,8 sein. Man gibt für je 250 mg Nickel zusätzlich 2 ml Reagenslösung zu. Es dürfen nicht mehr als 1 g Ammoniumsalze zugegen sein. *Herstellung der Reagenslösung*. Man löst 1 g β -Nitroso- α -naphthol in 100 ml konz. Essigsäure, fügt 1 g Aktivkohle zu, schüttelt vor Gebrauch und filtriert die benötigte Menge ab.

K. BRODERSEN

Zur quantitativen papierchromatographischen Bestimmung von Kobalt neben anderen Elementen verwendet S. V. VAECK¹ eine Abänderung der früher für die Nickelbestimmung empfohlenen Methode². Während bei dieser die Reflektanz der Farbzonen gemessen wurde (ein Verfahren, das sich nur für sehr langsam wandernde Ionen eignet), wird hier die Lichtdurchlässigkeit der Flecken durch ein Abtastverfahren bestimmt. Die Messungen erfolgen bei der Wellenlänge des Absorptionsmaximums. Das verwendete Papier (Whatman Nr. 1) ist genügend lichtdurchlässig, so daß man ohne die üblichen Aufhellungsmittel auskommt. 0,4–2 μg Co können so auf etwa 6% genau bestimmt werden. Das Verfahren eignet sich zur *Kobaltbestimmung neben Ni, Cu*, sowie zur *Untersuchung von Legierungen (Stählen)* mit Co-Gehalten über 0,2% Co. — *Ausführung*. Auf das Papier (23 $\times$ 23 cm) bringt man 4 Tr. zu je 10 μl der unbekannten, 3 n salzsauren Lösung mit 8–20 mg Co/100 ml und 4 Tr. zu je 10 μl bekannter, ebenfalls 3 n salzsaurer Lösungen mit 20, 16, 12 und 8 mg Co/100 ml. Die Luftfeuchtigkeit soll nahe bei 65% liegen. Nach dem Trocknen wird der zylindrisch gerollte Streifen in die Lösung, die aus 56 ml Aceton, 30 ml n-Butanol, 12 ml 25% iger Salzsäure und 2 ml Acetylaceton besteht, eingehängt. Nach 2–2½ Std trocknet man bei Zimmertemperatur, taucht das Papier einige Sekunden in konz. Ammoniak, besprüht erst die eine Seite und nach dem Trocknen die andere Seite mit einer frisch bereiteten 0,03% igen Lösung von Rubeanwasserstoffsäure

¹ Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 443–454 (1955). Minist. des Affaires Economiques, Brüssel (Belgien).

² VAECK, S. V.: Nature (London) **172**, 213 (1953); Anal. chim. Acta (Amsterdam) **10**, 48 (1954); vgl. diese Z. **141**, 455 (1954); **144**, 143 (1955).

(Dithiooxamid) in Äthanol, welches 5% konz. Ammoniak enthält, schneidet dann das Papier in 8 Streifen und bestimmt die Intensität der Kobaltflecke bei 422 m μ mit einem Beckmann-DU-Spektrophotometer oder mit dem Photovolt Mod. 525 Densitometer, indem man die Streifen an dem Photometer vorbeiführt und in Abständen von je 1 mm eine Ablesung macht. Die Ablesungen werden in Abhängigkeit von Entfernung in ein Diagramm eingetragen. Der Kobaltgehalt ergibt sich durch Ausmessung der Fläche unter der so erhaltenen Absorptionskurve.

G. DENK

IV. Spezielle analytische Methoden

3. Auf Pharmazie bezügliche

Über die Anwendungsmöglichkeiten der Ultrarotspektroskopie auf die Analyse pharmazeutischer Produkte berichtet W. C. PRICE¹. Verf. gibt zunächst einen Überblick über die Eigenschaften der UR-Strahlung, den prinzipiellen Aufbau von Doppelstrahlspektrometern, die Einordnung charakteristischer Gruppen- und Molekülfrequenzen in das Spektrum und die Grundlagen der Auswertung. Im zweiten Teil werden neuere Ergebnisse der Ultrarotspektroskopie von Sterinen, Steroidsapogeninen, Antibiotica, Insecticiden, Vitaminen, Alkaloiden, Barbitursäurederivaten, Antihistaminen, Bakterien und verschiedenen anderen Substanzen unter Angabe neuester Literatur zitiert.

H. SPECKER

Die Abtrennung des Quecksilbers von anderen Stoffen, die in pharmazeutischen Produkten enthalten sind (z. B. bei Tabletten: Stärke, Talcum usw.), gelingt nach A. BERGGREN und W. KIRSTEN² am besten durch *Amalgamierung von Zink aus bromhaltiger, oxydierender Lösung*. Bei der Bestimmung von Quecksilber in Tabletten die 10% 3-Chloro-mercuri-2-methoxy-propylcarbamid neben 90% Tablettenfüllsubstanzen enthielten, bewährte sich folgende Methode. Man übergießt 5 g Tabletten, die 10% der Hg-Verbindung enthalten, in einem 50 ml-Gefäß mit 25 ml Wasser, 0,5 ml Brom und 1 ml konz. Salzsäure. Nach dem Verschließen wird geschüttelt und 10 min stehen gelassen. Jetzt gibt man 2 g granuliertes Zink (20 mesh) zu und spült die Wände des Gefäßes mit 3 ml Eisessig ab, die in das Gefäß laufen. Man schüttelt 1 Std, dekantiert, wäscht das Amalgam, löst in Salpetersäure, oxydiert mit Permanganat, zerstört den Überschuß mit Wasserstoffperoxyd und titriert mit Ammoniumrhodanidlösung und FeIII als Indicator. K. BRODERSEN

Für die Reinheitsprüfung von Kohlendioxyd machen K. KUNTZE und H. DUDA³ Vorschläge, die zur Aufnahme in das Deutsche Arzneibuch bestimmt sind. Auf Säuren und SO₂ prüft man mit einem Indicator in wäßriger Lösung, auf PH₃, H₂S und organische, reduzierende Substanzen mit ammoniakalischer Silbernitratlösung, auf CO mit Blutflüssigkeit. Es werden die Gründe zur Aufnahme des CO₂ in das DAB 7 diskutiert. K. BRODERSEN

Für den papierechromatographischen Nachweis von Barbituraten bewährt sich nach G. HÜBNER und E. PREIL⁴ als bestes Lösungsmittel eine mit konz. Ammoniaklösung gesättigte Mischung aus gleichen Teilen Butanol und Amylalkohol. Zur

¹ J. Pharmacy Pharmacol. **7**, 153—166 (1955). King's College, London.

² J. Pharmacy Pharmacol. **7**, 183—184 (1955). Labs. Pharmacia, Ltd., Uppsala (Schweden).

³ Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **94**, 91—94 (1955). Universitätsklinik-Apotheke Rostock.

⁴ Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **296**, 225—228 (1954) Univ. Marburg/Lahn.

Sichtbarmachung der Flecke wird das entwickelte und getrocknete Papier (Sch. & Sch. 2045b) mit einer 1%igen alkoholischen Lösung von Kobaltnitrat besprüht, bei 80° C 1—2 min lang gut getrocknet und mit Morpholin, Piperidin oder Isopropylamin geräuchert, indem man das Papier über eine flache Schale mit der Base legt und mit einer Glasplatte bedeckt. In kurzer Zeit erscheinen die violetten Flecke des Kobaltkomplexes. Die Farbe verblaßt nach 1—2 Tagen, kann aber durch erneutes Räuchern mit einer der Basen wieder hervorgerufen werden. Sulfonamide geben die gleiche Reaktion; sie können jedoch vor der Chromatographie durch Ausschütteln der Barbiturate bei pH 3 mit Äther abgetrennt werden, wobei die Sulfonamide in der wäßrigen Phase verbleiben. Andernfalls lassen sie sich durch Besprühen mit einer verdünnten Lösung von Dimethylaminobenzaldehyd gesondert sichtbar machen. — R_f -Werte der gebräuchlichen Barbiturate ($R =$ Barbit säurerest). 1. Veronal (Diäthyl-R.) 0,31, 2. Eldoral (Piperidiny-läthyl-R.) 0,34, 3. Luminal (Phenyläthyl-R.) 0,39, 4. Phanodorm (Cyclohexenyläthyl-R.) 0,49, 5. Phenylallyl-R. 0,50, 6. Isopropylallyl-R. 0,52, 7. Pernocton (sek.-Butyl- β -bromallyl-R.) 0,55, 8. Noctal (Isopropylbrompropenyl-R.) 0,56, 9. Medomin (Cycloheptenyläthyl-R.) 0,64, 10. Prominal (N-Methyläthylphenyl-R.) 0,68, 11. Evipan (Cyclohexenyl-methyl-N-methyl-R.) 0,70. — Nr. 2 kann von Sulfonamiden nicht abgetrennt werden, da es wegen seiner basischen Eigenschaften bei pH 3 in der wäßrigen Phase verbleibt. Nr. 5, 6, 8, 9 und 11 können wegen ihrer ungesättigten Gruppen auch mit 0,1%iger Kaliumpermanganatlösung in Aceton sichtbar gemacht werden. Auch Nr. 2 reagiert damit. Mit beiden Reaktionen können noch 25 μ g Barbiturat nachgewiesen werden.

H. SPERLICH

Über die quantitative Bestimmung von Thiobarbitursäuren machen H. WOJAHN und E. WEMPE¹ in Fortsetzung früherer Untersuchungen neue Angaben, die sich hauptsächlich auf die 5,5-Dialkylderivate der Thiobarbitursäure (Thiopental, Thiiothyr, Inactin) beziehen. Für diese gibt die bereits wiederholt beschriebene Hypojoditmethode² die am wenigsten streuenden Werte (je S-Atom werden 8 J-Äquiv. verbraucht). Unsubstituierte Thiobarbitursäure kann so auch bestimmt werden, wenn die Reaktionsdauer auf 30 min verlängert wird, dagegen versagt das Verfahren bei 5-Monoalkylderivaten, z. B. bei Äthylthiobarbitursäure. Das argentometrische Verfahren ist in bezug auf Genauigkeit und Verlässlichkeit der Hypojoditmethode vergleichbar. Die Oxydation mit Bromat in mineral-saurer Lösung mit jodometrischer Rücktitration des Überschusses gibt etwas stärker streuende, mitunter zu hohe Werte. In Gegenwart von Bromid verläuft die Oxydation mit Bromat unvollständig. — *Ausführung. Hypojoditmethode.* Eine frisch bereitete Lösung von 50 mg (— 0,002—0,00025 Mol) des betreffenden Präparates in 100 ml Wasser und 5 ml 20%iger Natronlauge versetzt man mit 25 ml 0,1 n Jodlösung. Nach 10 bis 15 min säuert man die klare Lösung mit 25%iger Salzsäure an und titriert mit 0,1 n Thio-sulfatlösung unter Zusatz von Stärkelösung bis zur Entfärbung. 1 ml 0,1 n Jodlösung entspricht 2,503 mg Thiiothyr, 2,853 mg Inactin und 3,029 mg Thiopental. — *Bromometrisches Verfahren.* 50 mg des Thiobarbitursäurederivats, in 20 ml Essigsäure gelöst, läßt man nach Zusatz von 5 ml 20%iger Salzsäure und 25 ml 0,1 n Kaliumbromatlösung im verschlossenen Kolben 30—60 min stehen. Dann titriert man nach Zugabe von Kaliumjodid mit 0,1 n Thio-sulfatlösung bis zur Entfärbung. 1 ml 0,1 n Kaliumbromatlösung entspricht 0,0000125 Mol Thiobarbitursäurederivat. — *Argentometrisches Verfahren.* 100 mg des Präparates, in

¹ Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 288, 1—6 (1955). Tuberkulose-Forschungsinst., Borstel über Bad Oldesloe.

² WOJAHN, H. u. E. WEMPE: Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 284, 243 (1951); 285, 245, 280, 375 (1952); Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 91, 326 (1952); vgl. diese Z. 140, 228 (1953).

10 ml Wasser und 5 ml 25% igem Ammoniak gelöst, versetzt man mit 25 ml 0,1 n Silbernitratlösung und füllt zur Marke auf. Einen aliquoten Teil der filtrierten Lösung säuert man mit verdünnter Salpeter- oder Schwefelsäure an und titriert mit 0,1 n Ammoniumthiocyanatlösung zurück. 1 ml 0,1 n Silbernitratlösung entspricht 0,00005 Mol Thiobarbitursäurederivat.

H. FREYTAG

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden

Die Ammoniakbestimmung in harnstoffreichem Milieu, insbesondere in Urin führen M. RANGIER und M. KREBS¹ durch, indem sie das Ammoniak als Jodoquecksilberkomplex fällen und im Niederschlag entweder gravimetrisch (als HgS) oder diaphanometrisch zur Messung bringen. Um eine quantitative Abscheidung des Ammoniaks zu erreichen, wird eine Kaliumquecksilberjodidlösung verwendet, die kein überschüssiges Kaliumjodid enthält. — Zu ihrer Herstellung versetzt man 4 g HgCl₂ und 11 g KJ mit soviel Wasser, daß das ausgefallene HgJ₂ eben in Lösung geht. Dann werden 100 g Kaliumchlorid zugegeben und mit möglichst wenig Wasser in Lösung gebracht. Schließlich fügt man 100 ml Kalilauge zu und ergänzt mit Wasser auf 1000 ml. Man läßt in einer gut verschlossenen Flasche die durch den NH₃-Gehalt der Chemikalien verursachte Fällung absetzen und verwendet die klare überstehende Lösung. — *Ammoniakbestimmung im Urin.* a) *Gravimetrische Bestimmung.* Man versetzt in einem Zentrifugierrohr 0,35 ml Urin mit 10 ml Reagenslösung, läßt den Niederschlag ausflocken, zentrifugiert, gießt die überstehende Flüssigkeit ab und wäscht zunächst mit einem Gemisch von 2 ml Reagens und 1 ml Kalilauge, dann mit KOH-haltigem Wasser. Der Niederschlag wird hierauf in 10 ml 10%iger KJ-Lösung, die mit 1 Tropfen Salzsäure angesäuert wurde, gelöst, aus der Lösung wird das Quecksilber mit 0,5 ml Ammoniumsulfidlösung als HgS gefällt. Der Niederschlag wird zentrifugiert, zuerst mit HCl-haltigem, dann mit reinem Wasser gewaschen und nach dem Trocknen gewogen. 1 mg HgS entspricht 0,0325 mg NH₃. Das Verfahren arbeitet bis zu einer Höchstmenge von 0,5 mg NH₃ quantitativ. — b) *Diaphanometrische Bestimmung.* Man versetzt 10 ml Reagens mit 1 ml des 1:10 verdünnten Harns, läßt etwa 10 min ausflocken und gibt dann 1—2 Tr. 1:100 verdünnter Formalinlösung des Handels zu. Diese dient dazu, aus dem Reagensüberschuß etwas Quecksilber abzuscheiden, das die Abtrennung des Ammiakniederschlags erleichtert. Man zentrifugiert, wäscht wie oben angegeben, nimmt dann den Rückstand mit 10 ml, mit einem Tropfen Salzsäure angesäuertem Wasser auf und zentrifugiert das ungelöst gebliebene Quecksilber ab. Die klare Lösung wird mit 5 Tropfen Kalilauge und 5 ml Reagenslösung versetzt und in einem Elektrophotometer gemessen. Man vergleicht mit einer (NH₄)₂SO₄- oder NH₄Cl-Lösung von möglichst ähnlichem Ammoniumgehalt.

Zur Anwendung der beschriebenen Methode auf die Ammoniakbestimmung in Plasma werden nach M. RANGIER und G. THIROUX² 10 ml Blut mit 1 Tropfen Heparin versetzt und zentrifugiert. 3 ml des so gewonnenen Plasmas werden in einem Zentrifugenglas mit 8 ml dest. Wasser, 3 ml 10%iger Natriumwolframatlösung und 2 ml n Schwefelsäure versetzt, geschüttelt und zentrifugiert. 8 ml der überstehenden Flüssigkeit (entspr. 1,5 ml Plasma) werden nach Neutralisation mit etwa 5 Tr. Kalilauge mit 10 ml des oben angeführten Reagenses gemischt, zentrifugiert und der Rückstand analog der diaphanometrischen Methode für Urin aufgearbeitet.

K. SÖLLNER

¹ Bull. Soc. Chim. biol. (Paris) **36**, 1479—1485 (1954). Hôpital Cochin, Paris.

² Bull. Soc. Chim. biol. (Paris) **36**, 1487—1490 (1954).

Die Mikrobestimmung von Ammoniak, das beim Glutaminstoffwechsel im Gehirn entsteht, führen B. M. BRAGANCA, J. H. QUASTEL und R. SCHUCHER¹ mit Hilfe des WARBURGSchen Apparates durch. — *Arbeitsweise*. Man bringt in den Mittelteil des Apparates eine kleine mit 0,2 ml n Schwefelsäure befeuchtete Filtrierpapierrolle. Im Seitengefäß befinden sich 0,3 ml gesättigte K_2CO_3 -Lösung, die Problelösung ist im Hauptgefäß. Sie wird durch Mischen mit der K_2CO_3 -Lösung auf pH 10,5 gebracht und die enzymatische Reaktion wird gebremst. Bei dreistündigem Rütteln bei 37° C diffundiert alles Ammoniak (10—500 μg) in das schwefelsäurehaltige Filtrierpapier. Nach dessen Auslaugen mit Wasser versetzt man aliquote Teile der Lösung, enthaltend 20—30 μg NH_4^+ mit 1 ml NESSLERS Reagens, 2 ml 2n Natronlauge, füllt auf 10 ml auf und photometriert bei 425 m μ . Bei Zusatzversuchen wurden im Mittel $100 \pm 2\%$ des angewandten NH_4^+ -Ions wiedergefunden. Der maximale Fehler lag bei 5%.

H. KURTENACKER

Eine amperometrische Methode zur Bestimmung von gelöstem Sauerstoff, speziell in flüssigen Bakterienkulturen, entwickelten B. WARSHOWSKY und E. J. SCHANTZ². Mit einem Mikroamperemeter wird der Diffusionsstrom bei einer konstanten Spannung von 0,75 V zwischen einer rotierenden Platin- oder Goldelektrode und einer Kalomelektrode gemessen. Die Rotationsgeschwindigkeit beträgt etwa 1500 U/min, die Dicke der Drahtelektrode 0,2 mm. Die Apparatur, bei der sämtliche bakteriologische Vorsichtsmaßnahmen, um die Kulturen steril zu halten, berücksichtigt sind, gestattet das Durchleiten von Gasen, z. B. Luft, Sauerstoff und so den Verbrauch daran zu ermitteln.³

G. DENK

Zur Bestimmung kleiner Mengen Osmium in biologischen Präparaten eignet sich nach G. F. BAHR⁴ die Farbreaktion des Thioharnstoffs mit Osmium in salzsaurer Lösung. — *Arbeitsvorschrift*. Die organische Substanz wird im Silber- oder Quarzriegel vorsichtig mit festem NaOH und portionsweisem Zusatz von $NaNO_3$ aufgeschlossen. Die rubinrote Schmelze löst sich leicht in warmem Wasser. Diese Lösung (5 ml) gibt man in einen 3fach tubulierten 250 ml-Kolben und fügt zur Zersetzung des gebildeten Nitrits 5 ml einer kalt gesättigten Lösung von Amidosulfonsäure hinzu. Nach Zugabe von 10 ml einer gesättigten Lösung von Kaliumdichromat in Schwefelsäure (1:1) wird unter Durchleiten eines mäßigen Gasstromes (N_2 , CO_2 , O_2 oder Luft) in eine eisgekühlte Vorlage (Reagensglas), die 5 ml einer 4%igen Lösung von Thioharnstoff in 6n Salzsäure enthält, destilliert. Das Gesamtdestillat soll 20 ml betragen. Man füllt auf 30 ml auf und photometriert die rote Lösung bei 478 m μ mit dem Beckman-Spektralphotometer. Die Aufstellung der Eichkurve geschieht durch Destillation bekannter Osmiummengen nach der oben angegebenen Vorschrift. Andere Elemente stören bei dieser Arbeitsmethode nicht. Es lassen sich bis zu 1 μg Os/ml mit guter Genauigkeit bestimmen.

H. SPECKER

Zur Bestimmung des Alkoholgehaltes in Blut vergleichen P.-E. WENGER, D. MONNIER und W. F. RÜEDI⁵ verschiedene in der Schweiz vorwiegend angewandte Methoden, so z. B. die direkte Methode nach NICLOUX, die Bestimmung nach

¹ Arch. Biochem. Biophysics **52**, 18—21 (1954); General Hosp. Montreal (Kanada).

² Analyt. Chemistry **26**, 1811—1814 (1954). Headquarters, Camp Detrick, Frederick, Md. (USA).

³ Eine polarographische Methode zur Sauerstoffbestimmung vgl. diese Z. **145**, 463 (1955).

⁴ Z. Naturforsch. **10b**, 156—158 (1955). Karolinska Inst., Stockholm (Schweden).

⁵ Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **45**, 528—552 (1954). Univ. Genf (Schweiz).

ROCHAT, das Verfahren nach SCHIFFERLI und ferner die Bestimmung mit Hilfe des Äthylometers nach HARGER. Verff. berichten über die Genauigkeit und die Fehlergrenze der einzelnen Methoden, sowie über die Fehlermöglichkeiten, die zum Teil durch die Anwesenheit von flüchtigen reduzierenden Stoffen oder durch die Art der Ausführung der Bestimmung hervorgerufen werden. Ferner werden Vorschläge zur Vergrößerung der Genauigkeit der jeweiligen Methoden gegeben. Während die Methoden nach NICLOUX und nach ROCHAT den Nachteil haben, nicht spezifisch zu sein, kann das Verfahren nach SCHIFFERLI, obgleich diese Methode selektiv ist, in der Praxis selten angewandt werden, da dieses Verfahren eine größere Blutmenge zur Bestimmung erfordert (10 ml). Das Verfahren nach HARGER gibt sehr ungenaue Werte und ist daher nicht zu empfehlen (Fehlerbreite bis zu 30%). Bei Angabe des Promillgehaltes schlagen Verff. ferner vor, die Fehlerbreite der angewandten Methode mit anzugeben.

DORIS HEILIGMANN

Zur polarographischen Bestimmung von Alkohol in Blut geben D. MONNIER und W. F. RÜEDI¹ folgende Arbeitsvorschrift. 5 g Blut, auf 0,05 g genau abgewogen, werden im 500 ml-Langhalskolben mit dem 6,5fachen Volumen gesättigter Pikrinsäurelösung nach der Vorschrift von S. WEHRLI² so lange destilliert, bis 3 ml Destillat je Gramm Blut überdestilliert sind. Dann wird auf genau 3,2 ml je Gramm Blut verdünnt. Zu 5 ml dieses Destillats werden je nach Alkoholgehalt der Probe (Vorversuch!) 1—3 ml einer Lösung von 2,2 g Kaliumdichromat in 250 ml konz. farbloser Salpetersäure zugefügt, das Volumen wird erforderlichenfalls mit konz. Salpetersäure auf 8 ml gebracht, dann wird 5 min lang auf dem siedenden Wasserbad oxydiert. 2 ml dieser Lösung werden nun mit 4 ml 4 n Natronlauge versetzt, die Lösung wird mit Stickstoff oder Wasserstoff belüftet und anschließend auf ihren Dichromatüberschuß polarographiert ($E = -0,85$ V gegen die gesätt. Kalomelelektrode). Die Stufenhöhe wird gegen Blind- und Eichproben verglichen. Ein Gehalt von bis zu 6‰ Aceton verursacht keinen Fehler. Wird der Dichromatüberschuß klein gehalten, so liegt der Fehler der Analyse bei 2—3‰ für Alkoholgehalte von 0,5—3‰.

K. CRUSE

Eine einfache, schnelle und zugleich genaue Methode zur Bestimmung von Äthylendiamintetraessigsäure (Versene) in Urin wird von P. J. CHERNEY, B. CRAFTS, H. H. HAGERMOSER, A. J. BOULE, R. HARBIN und B. ZAK³ angegeben. Versene bildet unabhängig von anderen in normalem oder pathologischem Urin anwesenden Ionen bei Überschuß von Chromat quantitativ den Chromkomplex, der mit arseniger Säure reduziert bei 560 m μ spektralphotometrisch bestimmt wird. Zur Analyse werden 2 ml der Urinprobe mit 2 ml 0,5%iger Natriumchromatlösung durchgemischt, mit 2 ml 0,2 n Lösung arseniger Säure versetzt (9,8910 g arsenige Säure werden mit 7 g NaOH in 300 ml Wasser in der Wärme gelöst, mit Eisessig neutralisiert, auf 600 ml verdünnt, langsam mit 400 ml Eisessig und schließlich mit Wasser auf 1 l aufgefüllt) und 5 min im siedenden Wasserbad der Reaktion überlassen. Nach Abkühlen wird photometriert. Es muß mit versenefreier Urinprobe verglichen werden. Die Adsorptionen bei 560 und bei 395 m μ (zwei Maxima) folgen streng dem BEERSchen Gesetz, die Adsorption bei 560 m μ ist der Versenekonzentration bis zu 10 mg in 10 ml linear proportional.

K. CRUSE

Über die papierchromatographische Trennung von Brenztraubensäure (I), Oxalessigsäure (II) und α -Ketoglutarsäure (III) in biologischem Material

¹ Helv. chim. Acta **38**, 402—410 (1955). Univ. Genf (Schweiz).

² Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **45**, 123 (1954); vgl. diese Z. **146**, 76 (1955).

³ Analyt. Chemistry **26**, 1806—1809 (1954). Wayne Univ., Detroit, Mich. (USA).

berichten F. A. ISHERWOOD und D. H. CRUICKSHANK¹. *Arbeitsweise.* a) *Überführung der α -Ketosäuren in die 2,4-Dinitrophenylhydrazone.* 0,1 ml einer höchstens 0,025 m wäßrigen Lösung der α -Ketosäuren wird mit 0,5 ml einer 0,01 m Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 0,2 n äthanolischer Salzsäure versetzt. Man läßt 30 min bei etwa 25° C stehen und zentrifugiert zur Abscheidung von denaturiertem Eiweiß. b) Die chromatographische Trennung erfolgt in derselben Weise, wie bereits früher bei der Trennung von Phosphorsäureestern² beschrieben mit der Ausnahme, daß 50 μ l der Hydrazonlösung in Form eines 2,5 cm langen Streifens auf der Startlinie aufgetragen werden. Als Lösungsmittel dienen 1. tert.-Amylalkohol — n-Propanol — konz. Ammoniaklösung (65:5:30) auf ungepuffertem Papier, 2. tert.-Amylalkohol — Äthanol — Wasser (50:10:40). Das Papier (Whatman Nr. 3) wird mit 0,2 m Phosphatpufferlösung von pH 6,2 imprägniert und getrocknet.

Auf dem Chromatogramm treten jeweils mehrere Flecke auf, welche verschiedenen stereoisomeren Formen der Hydrazone zuzuordnen sind. So gibt I 3 Hydrazone, von denen das langsam wandernde durch vorherige Vakuumdestillation von I eliminiert werden kann. III gibt nach mehrstündigem Stehen oder 5 min langem Erhitzen der Reaktionsmischung auf 70° C 2 Hydrazone, II gibt 4 Flecke, von denen 2 die Hydrazone von I darstellen, die durch Decarboxylierung entstanden sind. — *Für die quantitative Bestimmung* werden die Hydrazone mit etwa 4 ml 0,2 m Natriumhydrogencarbonatlösung aus dem Papier eluiert. Man füllt mit dieser Lösung auf 5 ml auf und mißt die Extinktur bei 365 m μ oder besser bei 404 m μ (Hg-Linien). Das BEERSche Gesetz gilt für die Konzentrationen von 2—20 μ g α -Ketosaure. Zugeseetzte Mengen wurden auf $\pm$ 5% genau wiedergefunden.

H. SPERLICH

Die papierelektrophoretische Trennung von Brenztraubensäure und α -Ketoglutar Säure in proteinfreien Blutfiltraten und ihre colorimetrische Bestimmung beschreibt H. TAUBER³. Zur Elektrophorese werden die Ketosäuren zunächst in die 2,4-Dinitrophenylhydrazone übergeführt, die dann mit Äthylacetat extrahiert, in 1 m Sodalösung aufgenommen, schließlich in der Kälte mit 6 n Salzsäure gefällt werden. Sie werden dann über den Ätherauszug isoliert und in Alkohol gelöst. 100 μ l Lösung (etwa 10 ml Blut entsprechend) werden dann in üblicher Weise strichförmig auf Whatman-Nr. 1-Papierstreifen (285 $\times$ 65 mm) aufgebracht, die mit Veronalpufferlösung getränkt sind (pH 8,4), und mit 110 V entsprechend 16 mA in der feuchten Kammer bei 23° C 4—5 Std elektrolysiert. Glutarsäure wandert deutlich stärker zur Anode als Brenztraubensäure. In bewegter Luft werden die Streifen dann bei 40° C getrocknet. Die ausgeschnittenen, gelbgefärbten Zonen werden mit 12 ml (bei der Brenztraubensäurezone) bzw. 6 ml 1 m Natronlauge 2 min geschüttelt, 10 min zentrifugiert und als klare Lösung mit Grünfilter colorimetriert. — Blutproben werden zur Analyse in folgender Weise vorbereitet: 15 ml frisches Blut werden mit 105 ml Wasser und 15 ml 0,66 n Schwefelsäure gemischt. Nach Zugabe von 15 ml 10% iger Natriumwolframatlösung wird 1 min geschüttelt, 10 min sich selbst überlassen und dann 7 min bei 5° C zentrifugiert. Die überstehende Flüssigkeit wird filtriert und 100 ml des Filtrats werden mit 5 ml 2,4-Dinitrophenylhydrazin verarbeitet. — Bei Eichanalysen wurden 90—95% der Ketosäuremengen wiedergefunden.

K. CRUSE

Papierelektrophorese von Proteinen. E. KAWERAU⁴ hat über neue systematische Untersuchungen zur Abhängigkeit der Papierelektrophorese von Serum- und Urin-

¹ Nature (London) **173**, 121—122 (1953). Univ. Cambridge (England).

² HANES, C. S., and F. A. ISHERWOOD: Nature (London) **164**, 1107 (1949).

³ Analyt. Chemistry **27**, 287—289 (1955). Univ. Chapel Hill, N. C. (USA).

⁴ Analyst (London) **79**, 681—688 (1954). St. Mary's Hospital, London.

proteinen von der Temperatur, von der Zusammensetzung der Pufferlösung und von der Art des verwendeten Papiers in der in Abb. 1 wiedergegebenen Brückenordnung berichtet und empfiehlt folgende Methode. Am besten werden 2 cm breite in der Walzrichtung des Papiers geschnittene Papierstreifen von Whatman Nr. 100, 120 oder 3 MM verwendet, die so lang bemessen werden, daß nur ein kurzes Stück in die Pufferlösung taucht. Als beste Pufferlösung wird eine solche aus 10,3 g Natriumdiäthylbarbiturat und 1,84 g Diäthylbarbitursäure empfohlen. Zum Anfärben dient

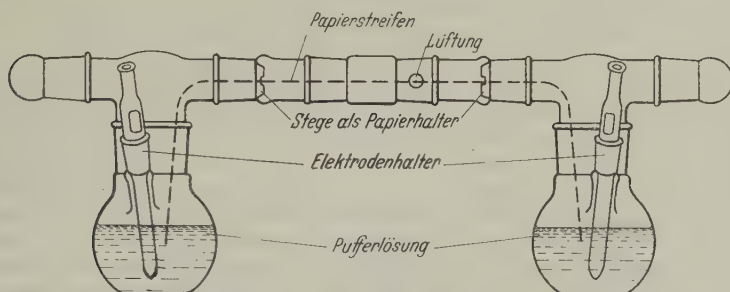


Abb. 1. Brückenordnung zur Elektrophorese nach KAWERAU

eine gesätt. Lösung von Naphthalinschwarz 12 B 200 in Aceton mit 10% Eisessig. Zur Reinigung sollen 10 g Farbstoff in 900 ml Wasser gelöst und mit 100 ml konz. Salzsäure gefällt werden. Die durch Absaugen gewonnene freie Säure wird mit 1 Liter 10%iger Salzsäure und dann so lange mit eiskaltem Wasser gewaschen, bis das Filtrat tiefblau wird. Die Säure wird dann mit Wasser aufgeschlämmt und mit Natronlauge bis zum konstanten p_H -Wert 6,5 titriert. Nach dem Aufkochen wird wiederum auf p_H 6,5 nachgestellt und dann das Natriumsalz zur Trockne eingedampft. Das Pherogramm wird nach dem Färben mit einem Gemisch aus denaturiertem Methanol, Wasser und n Salzsäure im Verhältnis 90:10:1, zuletzt allein mit Methanol gewaschen. Zur Imprägnierung wird Benzylalkohol vorgeschlagen der durch Erhitzen auf 105° C oder durch längeres Liegen bei Raumtemperatur völlig entfernt werden kann. — Serumproben sollen möglichst frisch und frei von Plasma und Hämolyseanteilen sein. Die Elektrophorese verläuft optimal bei Einhalten eines bestimmten Verhältnisses von Cellulose zu Eiweiß. Es liegt für Whatman Nr. 100 bei 0,7 mg Protein bzw. 0,01 ml eines 7%igen Serums. Ist die Probe genau zentral, strichförmig aufgetragen, so wird in den Apparat eingesetzt, Gleichgewichtseinstellung abgewartet (10 min) und mit 200 V entspr. 0,2 mA/cm elektrolysiert. Nach 16—18 Std beträgt der Unterschied der Wanderweiten von Albumin und Globulin 15 cm. Der Streifen wird horizontal bei 105° C getrocknet (20 min) und sofort 20 min gefärbt. Urin oder Cerebrospinalflüssigkeiten müssen zuvor konzentriert werden. Es wird durch Glaswolle filtriert. Eine etwa 50 mg Protein entsprechende Menge wird mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, sofern erforderlich mit verdünnter Essigsäure schwach angesäuert, und je 10 ml mit 1 ml 10%iger Natriumwolframatlösung und nach dem Umrühren mit ebensoviel 0,66 n Schwefelsäure versetzt. Nach 10 min wird zentrifugiert (10 min) bei 3000 U/min, dekantiert und das gefällte Protein in höchstens 0,2 ml n Natronlauge gelöst. Noch ungelöstes Mucoprotein wird abzentrifugiert. Man füllt mit Pufferlösung auf 2,5 ml auf und unterwirft 0,02—0,03 ml der Elektrophorese, wobei ein Drittel der Probe auf die untere Seite des Streifens aufgebracht wird. — Die Apparatur ist auch für eine Elektrolyse in durch Anquellen über Nacht und durch Waschen von anorganischen Ionen befreitem Agar vorgesehen, wenn die Brücke zwischen den

Stegen mit 2%iger Agarlösung gefüllt wird, die 2,06 g Natriumdiäthylbarbiturat und 0,368 g Diäthylbarbitursäure in 200 ml enthält, wobei durch seitliches Einführen eines Glasstabes durch die „Lüftung“ vor dem Erstarren ein zur Aufnahme der Probe geeigneter Raum ausgespart bleibt. In 1 ml Serum ist nach Elektrolyse mit 400 V nach 8 Std kein Albumin mehr nachweisbar. Das Gel kann herausgestoßen werden, geteilt und durch Ausfrieren der einzelnen Zonen weiter aufgearbeitet werden.

E. S. HOLDSWORTH¹ beschreibt ein *Gerät für die kontinuierliche Papierelektrophorese* zur präparativen Trennung von Milchproteinen, die nach den bisher üblichen Methoden von DURRUM sowie GRASSMANN und HANNIG nur unzureichend gelingt. Die angebrachten Verbesserungen des in allen Einzelheiten angegebenen Apparats bestehen vor allem in einer laufenden Kühlung des ganzen Papierbogens, der senkrecht hängt und bei dem die seitlichen Vertikalelektroden durch einen Cellophan-schlauch vom Papier getrennt angebracht und durch diesen Schlauch stets mit frischer Elektrolytlösung bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit durchspült werden. Die gesamte Anordnung befindet sich in einer sogenannten feuchten Kammer, die Proben werden laufend über eine motorgetriebene Injektionsspritze zugeführt, während das Papier in üblicher Weise aus einem Trog mit Elektrolytlösung versorgt wird. Über einer Gesamtbreite von etwa 40 cm werden 29 getrennte Fraktionen so durch kleine Trichter aufgefangen, daß sich die darunter befindlichen Vorlagen leicht auswechseln lassen. Vor Beginn einer Elektrolyse läßt man das Gerät 4 Std einspielen und kann dann 4 ml 5% ige Lösungen in 24 Std durchsetzen. Die eingebaute Temperierung macht das Gerät auch zur Trennung von Substanzen geeignet, die wie die Enzyme stark wärmeempfindlich sind.

In ausführlicheren Studien über den *Gehalt an Lipoproteinen in normalen und pathologischen Sera* haben D. ADLERSBERG, E. T. BOSSAK, I. H. SHER und H. SOBOTKA² den Anteil der *Lipoide chemisch bestimmt*: den lipoidgebundenen Phosphor nach FISKE und SUBBAROW in der von W. M. SPERRY³ angegebenen Modifizierung (der 25fache Betrag führt zum Gesamtgehalt an Phosphatiden), Cholesterin und seine Ester nach R. SCHOENHEIMER und W. M. SPERRY⁴. Aus diesen Analysen wurde der Gehalt an Neutralfett dann berechnet. Die Lipoproteine wurden papierelektrophoretisch analysiert. Auf 2,5 × 45 cm langen Papierstreifen (Whatman Nr. 3 MM) wurde horizontal mit 0,06 m Veronalpufferlösung (pH 8,6; Ionenstärke 0,05) angefeuchtet mit 250 V (entspr. 10—15 mA) 7 Std elektrolysiert nach strichförmiger Aufgabe von 6—12 Portionen von je 0,005 ml. Nach dem Trocknen bei 70° C während 40 min wurde mit Amidoschwarz 10 B gefärbt und mit 30%igem Aceton gewaschen. Parallel wurden Lipoidanalysen ausgeführt, deren Pherogramme sich gut mit einer gesättigten Lösung von Ölrot O in 60%igem Äthanol färben lassen. Sie werden mit Wasser gewaschen⁵. Die Auswertung erfolgt densitometrisch. Auf die klinisch sehr interessanten Ergebnisse kann hier nur hingewiesen werden.

S. P. GOTTFRIED, R. H. POPE, N. H. FRIEDMAN und S. DiMAURO⁶ bestimmen α - und β -Lipoproteine im Serum papierelektrophoretisch in folgender Weise. Die Papierstreifen (Sch. & Sch. 2043 b) werden mit Veronalpufferlösung (pH 8,55;

¹ Biochemic. J. **59**, 340—345 (1955). Univ. Reading (England).

² Clin. Chemistry **1**, 18—33 (1955). Mount Sinai Hospital, New York.

³ Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **14**, 88 (1942).

⁴ J. biol. Chemistry **106**, 745 (1934); vgl. diese Z. **134**, 304 (1951/52); **135**, 460 (1952).

⁵ DURRUM, E. L., M. H. PAUL and E. R. B. SMITH: Science **116**, 428 (1952).

⁶ J. Lab. clin. Med. **44**, 651—654 (1954). Bridgeport Hosp., Bridgeport. Conn.

Ionenstärke 0,125) angefeuchtet, alsdann werden 0,01 bzw. 0,04 ml strichförmig aufgebracht, anschließend wird 24 Std mit 4 mA elektrolysiert. Nach dem Trocknen an Luft wird der 0,01 ml-Streifen zum Anfärben der Proteine 5—10 min mit Amidoschwarz 10 B [in Methanol—Eisessig—Wasser (9:2:9)] gefärbt, mit dem reinen Lösungsmittelgemisch gewaschen und wieder an der Luft getrocknet. Zum Sichtbarmachen der Lipoproteine wird der 0,04 ml-Streifen mit gesättigter Sudan-III-Lösung in Äthanol—Aceton—Wasser (4:1:4) 24 Std gefärbt, anschließend ebenfalls mit dem reinen Lösungsmittelgemisch gewaschen und an der Luft getrocknet. Mit Hilfe des Proteinstreifens können die Zonen der Lipoproteine dann leicht ermittelt werden. Die α -Fraktion liegt stets zwischen der Albumin- und der α_1 -Globulinfraction, β -Lipoproteine zwischen β - und γ -Globulin. — Die Färbung der Lipoproteine hängt stark vom verwendeten Sudanpräparat ab.

V. KALOUS¹ hat bei der *Elektrophorese von nach dem Enteiweißen von Blutseren mit Sulfosalicylsäure anfallenden Filtraten* festgestellt, daß sich nach dieser Methode auch in Acetatpuffern von p_H 4—5,3 und in Citratpuffern von p_H 2—4 (Ionenstärke 0,1) die gleichen drei Eiweißkomponenten nachweisen lassen, die mit MP-1, MP-2 und MP-3 bezeichnet als Mucoproteide angesprochen werden und polarographisch bereits von R. BRDÍČKA², chemisch von E. WALDSCHMIDT-LEITZ³ und elektrophoretisch von R. J. WINZLER, A. DEVOR, J. MEHL und I. SMYTH⁴ sowie von J. H. MEHL u. R. J. WINZLER⁵ untersucht und beschrieben wurden. Die Versuche bestätigen, daß in den Seren Krebskranker ein erhöhter Gehalt der Komponente MP-1 die Regel ist, daß grundsätzlich aber alle drei Komponenten auch im normalen Serum nachweisbar sind und auch dort die MP-1-Komponente am stärksten vertreten ist.

Über die genaue Einstellung einer 1,23%igen Veronalnatriumpufferlösung zur *Eiweißpapierelektrophorese* berichtet W. KROMREY⁶. Auch bei sorgfältigster Einwaage wird eine Kontrolle durch Titration mit 0,1n Salzsäure empfohlen (10 ml je 16,9 ml Pufferlösung, TASHIRO-Indicator). Auch wird die stöchiometrische Berechnung etwa erforderlicher Zugaben bei Einwaagen nicht völlig trockenen Veronalnatriums beschrieben. Die Pufferlösung kann nach der Verwendung in Elektrophoresen regeneriert werden, wenn die Lösungen von Anoden- und Kathodenraum vereinigt werden, nachdem die im Anodenraum entstandenen Kristalle möglichst zerkleinert sind, und wenn nach 1 Tag filtriert und durch Titration kontrolliert wird. Sobald die Abscheidungen im Anodenraum schwammig ausfallen, wird die Pufferlösung als verbraucht angesprochen und durch frische ersetzt.

H. K. OOSTERHUIS, G. PRINS und H. VERLEUR⁷ haben das früher angegebene Verfahren zur *Färbung von Pherogrammen mit Amidoschwarz* mit anschließender Extraktion mit 10% iger Essigsäure in Methanol im Soxhlet⁸ verbessert. Bei Ersatz des Methanols durch Wasser wird jegliche Esterbildung vermieden, und die dadurch verminderte Wirksamkeit der Soxhletextraktion wird durch Verwenden eines

¹ Collect. czechoslov. chem. Commun. **19**, 1039—1044 (1954); Chem. Listy **48**, 747 (1954) Univ. Prag.

² Acta Intern. Verein. Krebsbekämpf. **3**, 13 (1938).

³ Angew. Chem. **51**, 324 (1938).

⁴ J. clin. Invest. **27**, 609 (1948).

⁵ Proc. Soc. exp. Biol. Med. **72**, 106 (1949).

⁶ Röntgen- u. Lab.-Prax. **8**, 50—51 (1955).

⁷ Recueil. Trav. chim. Pays-Bas (Amsterdam) **73**, 963—968 (1954). Freie Universität, Amsterdam.

⁸ OOSTERHUIS, H. K.: J. Lab. clin. Med. **44**, 280 (1954).

automatischen Geräts ausgeglichen, in dem gleichzeitig die Extraktion von 15 Papierstreifen erfolgt. Die getrockneten Streifen werden hierzu gerollt und auf entsprechende Zapfen des Streifenhalters aus Plexiglas aufgesetzt, der Halter wird dann ins Färbbad getaucht und zur Extraktion in einen 3 Liter-Becher eingesetzt, der sich automatisch mit 1%iger Essigsäure füllt, sich dann langsam erwärmt und ebenfalls selbsttätig bei 65°C über ein durch das Kontaktthermometer betätigtes Relais über einen Siphon geleert wird. Nach 4–5 neuen Füllungen und Erhitzungen ist die Extraktion beendet, ohne daß Proteinverluste eintreten. K. CRUSE

Eine einfache Vorrichtung zur Absorptionsmessung der gefärbten Proteinbanden bei der Papierelektrophorese wird von W. F. BOX¹ beschrieben. Die Vorrichtung ist für das UV-Spektrophotometer Unicam SP 500 bestimmt. Sie besteht aus einem mit Millimeterteilung versehenen Schieber, in den man das zu messende Pherogramm einschiebt. Der Schieber kommt im Spektrophotometer an die Stelle, an der der Lichtstrahl den Küvettenhalter trifft. Auf dem Pherogramm werden die Proteinbanden mit Amidoschwarz 10 B oder mit Bromphenolblau in üblicher Art sichtbar gemacht. Das Papier wird dann mit einem passenden Mittel durchsichtig gemacht. Vorteile des Verfahrens sind die exakte monochromatische Messung bei geringen Kosten der Vorrichtung, Nachteil ist die geringe Meßbreite von 6 mm, so daß nur ein kleiner Teil der Proteinbanden auf den üblichen Pherogrammen vermessen werden kann. Da die Messungen aber monochromatisch, sehr genau und scharf erfolgen, kann man die Papierstreifen für die Elektrophorese stark verkleinern. Man erhält noch mit Papierstreifen 100 × 10 mm gut meßbare Ergebnisse. Man bringt mit einer sehr feinen Pipette 5 µl Proteinlösung auf den Papierstreifen und führt die Elektrophorese mit flachliegenden Papierstreifen in einem kleinen Apparat bei einer Spannung von 50–100 V durch. Mit 0,1 µl Veronalpufferlösung ergibt sich eine Stromstärke von einigen mA. Um Verdampfung durch den (geringen) Wärmeeffekt zu verhindern, fügt man auf 100 V.-T. Puffer 20 V.-T. Glycerin zu. Nach beendeter Elektrophorese trocknet man schnell bei 100°C und färbt mit Amidoschwarz 10 B oder Bromphenolblau an. Zum Durchsichtigmachen verwendet Verf. eine visköse Lösung von „Perspex“ in Chloroform, der 10% Paraffinöl zugefügt werden. Nach dem Trocknen an der Luft mißt man bei der Wellenlänge, bei welcher die größten Absorptionsunterschiede zwischen Blindwert und den Banden auftreten. Bei Amidoschwarz 10 B ist dies die Wellenlänge 6250 Å.

A. KURTENACKER

Eine schnelle, mit geringem Lösungsmittelaufwand und mit einer verbesserten Aufhellung des Untergrunds verbundene Entfärbungsmethode für mit Amidoschwarz angefärbte Serum-Pherogramme hat B. DREVON² beschrieben. Die Methode besteht darin, daß das Pherogramm aus dem Farbbad auf einer Nylon-Filmspule aufgewickelt im Extraktionsapparat während 30–45 min mit Methanol-Eisessig extrahiert wird. Man läßt dann abtropfen und an der Luft trocknen. Die Extraktion ist ausreichend, wenn im Extraktor nach KUMAGAWA 3–4 Lösungsmittelportionen durchgelaufen sind. 400–500 ml Lösungsmittelgemisch reichen für etwa 50 Pherogramme aus. Etwa gebildetes Methylacetat stört nicht. Bei übermäßig langer Extraktion (10–15 Portionen) bleiben die Relativgehalte an Albumin und sämtlichen Globulinen überraschend konstant, obwohl die Farbintensitäten dann um 20–30% abnehmen. Die Lage der Flecken ändert sich dabei nicht.

Zwecks Regeneration der zum Anfärben von Papierelektropherogrammen von Eiweißproben verwendeten Amidoschwarz-Lösungen, vor allem zur Wiedergewinnung

¹ Chem. Weekbl. 1955, 68–69 [Holländisch]. Univ. Amsterdam.

² Bull. Soc. Chim. biol. 36, 921–923 (1954). Fac. mixte de Méd., Pharm., Lyon.

der hierbei verwendeten Lösungsmittel (Methanol und Eisessig im Verhältnis 9 : 1) nach Entfärben mit Pflanzenkohle haben R. WOLFF und P. MAGNIN¹ Versuche angestellt zur Klärung des Einflusses darin durch wiederholte Regeneration angereicherter Puffergehalte (Veronalpuffer) auf das Analysenergebnis. Grundsätzlich macht sich danach ein solcher Gehalt beim Anfärben nicht bemerkbar, selbst bei einem Gehalt an Veronalpuffer von 0,2 bis 10 g je 50 ml. Enthält das zum anschließenden Auswaschen des Farbstoffs verwendete Lösungsmittel aber noch Puffersubstanz, dann sind bereits bei einem Gehalt von nur 0,5 g in 50 ml binnen 24 Std deutliche Farbaufhellungen der Flecken feststellbar. Sie lassen sich vermeiden, wenn das Pherogramm nach der Elektrophorese 20 min bei 110°C getrocknet, dann 5 min zur Fixierung der Proteide in 5%ige Sublimatlösung getaucht und anschließend mit fließendem Wasser während 5 min von allen Elektrolytanteilen befreit wird. Wird dann in üblicher Weise gefärbt und gewaschen, so tritt auch bei Verwendung regenerierter Lösungsmittel, also mit veronalhaltigen Lösungsmitteln, keine Beeinflussung der Albumin- und Globulinflecken mehr ein.

K. H. KIMBEL und H. BÜNTE² weisen darauf hin, daß die *Bestimmung des Gesamteiweißgehaltes in Seren durch planimetrische Ermittlung der Flächensumme der Extinktionskurven* aller Einzelfraktionen im Papierelektropherogramm nur sehr unzureichend gelingt. Die statistische Untersuchung an 500 Serumproben bestätigte zwar die Proportionalität, doch erwiesen sich die Streuungen als zu groß, um den Gesamtgehalt absolut zu bestimmen.

K. CRUSE

Eine einfache Methode zur Bestimmung von Pepsin im Magensaft gibt A. W. WILLIAMS³ an, da die Albuminmethode zu langsam und die Hämoglobinmethode zu schwierig ist. Durch ausreichende Verdünnung des Magensaftes kann die Aktivität des Pepsininhibitors verhindert werden. Pepsin wandelt Edestin in Edeston um, das mit gesättigter Natriumchloridlösung keine Opaleszenz gibt, im Gegensatz zu Edestin. — Pepsinstammlösung: 50 mg Pepsin werden in 100 ml 0,1n Salzsäure gelöst (kalt aufbewahren). Edestinstammlösung: 0,5 g Edestin werden in 150 ml 0,1n Salzsäure und 350 ml destilliertem Wasser unter Erwärmen und Rühren gelöst und filtriert. Zu 1 ml Edestinstammlösung werden 1,8 ml 0,1n Salzsäure und 0,2 ml Pepsinstammlösung zugefügt und bei 37°C bebrütet. Alle 2 min werden einige Tropfen der Mischung in eine gesättigte Kochsalzlösung gezogen. Tritt keine Opaleszenz mehr auf, so ist alles Edestin in Edeston umgewandelt. Die dazu erforderliche Zeit (10—15 min) wird notiert. Bei Prüfung des Magensaftes (0,2 ml) wird genau so verfahren. Die bleibende Opaleszenz wird mit einer Standard-Edestinlösung verglichen und auf Pepsin berechnet.

HILDEGARD TELSCHOW

Zur photometrischen Analyse von Eiweißhyd-olysaten empfiehlt B. KEIL⁴ nach kritischer Besprechung der bekannten Eiweißbestimmungsmethoden die photometrische Auswertung des Negativs, das man mittels Photographieren im reflektierten Licht eines entwickelten *Chromatogrammes* erhalten hat. Die Eiweißproben werden mit 6n Salzsäure hydrolysiert [kleine Mengen (0,5—1 mg) in zugeschmolzenen Capillaren mit 200facher Menge 6n Salzsäure 16 Std bei 105°C, größere Mengen (10—100 mg) durch Kochen mit 6n Salzsäure am Rückflußkühler auf dem Ölbad 16 Std bei 125°C]. Der Säureüberschuß wird durch wiederholtes Auflösen des

¹ Bull. Soc. Chim. biol. **36**, 925—926 (1954). Fac. Méd., Nancy (Frankreich).

² Klin. Wschr. **1955**, 187—188. Medizin. Universitäts-Klinik Erlangen.

³ J. clin. Pathol. **8**, 85 (1955). Univ. Aberdeen (Schottland).

⁴ Collect. czechoslov. chem. Commun. **19**, 1006—1016 (1954) [Russisch]. Akad. Wiss., Prag. (ČSR).

Hydrolysats in einem Tropfen redest. Wasser und Verdampfen im Vakuum über KOH entfernt. Um Cystin in Cysteinsäure und Methionin in Methioninsulfon zu überführen, wird der Hydrolysatrester mit 20 Vol. Tl. einer Ameisensäure—Wasserstoffperoxydmischung bearbeitet. (Man versetzt 1,8 ml 85%ige Ameisensäure mit 0,2 ml 26%igem Wasserstoffperoxyd und läßt bei Zimmertemperatur 30 min stehen.) Das Eiweißhydrolysat und die Modellsatzmischung werden auf Whatman-Papier Nr 1 mit Butanol/Essigsäure absteigend chromatographiert. Ein Tropfölin 00-Fleck (0,1%ige Lösung) wird immer neben der zu untersuchenden Substanz aufgesetzt und mitchromatographiert (R_f -Wert etwas größer als der von Leucin). Wenn das Lösungsmittel den unteren Rand vom Papier erreicht hat, wird das Chromatogramm mit warmer Luft getrocknet und wieder in derselben Richtung mit demselben Lösungsmittel chromatographiert. Eine 5- bis 8malige Wiederholung des Chromatographierens führt zur optimalen Trennung von Aminosäuren. Das Chromatogramm wird mit 0,7%iger Ninhydrin-Acetonlösung sichtbar gemacht (8—10 Std bei Zimmertemperatur), auf Schmalfilm aufgenommen und das erhaltene Negativ mit einem Mikrophotometer (Sovjet MF 12) ausgemessen. Die Ausschläge werden auf das Millimeterpapier aufgetragen, eine Kurve eingezeichnet und die Flächeninhalte mit einem Kompensationsplanimeter ausgemessen. Das oben beschriebene Verfahren wurde als vergleichende analytische Methode an *Chymotrypsinogen*, *Trypsinogen*, *Menschen- und Rindsserumalbumin*, *Ovalbumin*, *Insulin*, *Rindsglobulin* und *Rindsfibrinogen* angewandt. MARTHA WILDAU

Histidin. H. FRANK und H. PETERSEN¹ beschreiben eine Methode zur quantitativen Bestimmung von Histidin in Papierchromatogrammen, die auf der Methode von H. PAULY² (auf Papier gibt sie im Gegensatz zur freien Lösung eine stabile Reaktion) beruht. Um ein Auftreten von Zungen durch ungleichmäßiges Auftragen der Lösung auf dem Papier zu verhindern, wird die Lösung strichförmig an einem Lineal mit einer Mikropipette auf einer fettfreien Glasplatte aufgetragen und das Papier, durch einen Gummiraum vom Glas getrennt, mit einem kalten Föhnwind gegen den Strich gedrückt, der somit gelöscht wird. Die chromatographische Trennung des Histidins von anderen Substanzen erfolgt eindimensional absteigend mit Butanol-Essigsäure als Lösungsmittel bei einer Laufzeit von 17 Std. Die Chromatogramme werden nach Trocknung mit einer durch Diazotierung von Sulfanilsäure hergestellten Diazoniumsalzlösung³ entwickelt (Zweiseitiges Besprühen). Nach Trocknung zeigen sich die scharfen roten Banden des Histidins, die braunroten des Tyrosins (die anderen Aminosäuren zeigen weißliche oder gelbe Flecke). Nach W. GRASSMANN, K. HANNIG und M. KNEDEL⁴ werden die Streifen mit einem Gemisch von Paraffinöl und α -Bromnaphthalin (n_D 1,51) durchsichtig gemacht; die Extinktionskurve (ganze Länge des Streifens) wird im Zusatzgerät zum EPPENDORF-Photometer bei 546 $m\mu$ gemessen und an Hand einer Eichkurve ausgewertet. Proportionalität ist in einem Konzentrationsbereich von 5—20 μg Histidin gewährleistet. Störungen der Histidinbestimmung in biologischem Material wurden nicht beobachtet. Die Bestimmung in Harn kann ohne Konzentrierung erfolgen, bei Serum muß dagegen eingengt und entsalzt werden. Die Resultate sind sehr genau.

HILDEGARD TELSCHOW

¹ Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **299**, 1—5 (1955). Med. Univ.-Klinik, Kiel.

² Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **42**, 517 (1904); **94**, 288 (1915); vgl. auch diese Z. **57**, 205 (1918).

³ CRAMER, F.: Papierchromatographie. 2. Aufl., S. 89, Verlag Chemie. Weinheim/Bergstr. 1953.

⁴ Dtsch. med. Wschr. **76**, 333 (1951).

Methoden zur Bestimmung von Glutamin in Cerebrospinalflüssigkeit und die Ergebnisse bei Coma Hepaticum bringen T. P. WHITEHEAD und S. R. F. WHITTAKER¹. Zur chromatographischen Bestimmung wird 1 ml der Cerebrospinalflüssigkeit zunächst mittels Kationenaustauschers (Zeo-Karb 225, mit 10% iger Salzsäure aktiviert) elektrolyt- und proteinfrei gemacht². (Nachwaschen mit 15 ml Wasser.) Kationen und Aminosäuren werden adsorbiert. Letztere werden mit 15 ml n Ammoniak verdrängt (Taurin und Arginin werden nicht mit erfaßt). Die ersten 3 ml des Eluats werden verworfen, dann 12 ml aufgefangen und bei 37°C im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wird in 1 ml dest. Wasser aufgenommen und hiervon werden $2 \times 10 \mu\text{l}$ papierchromatographiert³. Als Lösungsmittel dient Butylalkohol-Essigsäure-Wasser, die Entwicklung erfolgt mit Ninhydrinlösung. Zur Bestimmung des Glutamins wird 1 ml der Cerebrospinalflüssigkeit mit 0,2 ml 10% iger Schwefelsäure auf dem siedenden Wasserbad genau 10 min hydrolysiert, abgekühlt, mit 0,3 ml 10% iger Natronlauge, dann mit 5 ml Wasser, 0,5 ml 2% iger Gummighattilösung, 2 ml NESSLERS Reagens versetzt, und die entstandene Farbe sofort mit blaugrünem Filter gemessen. Eine Standardglutaminlösung wird genau so hergestellt. Da Harnstoff auch mithydrolysiert wird, wird er vorher in der Cerebrospinalflüssigkeit bestimmt und dann abgezogen. Als Ergebnis wird von Normal- über Lebercirrhose zum Leber-Coma ein Anstieg des Glutamingehaltes in der Cerebrospinalflüssigkeit festgestellt.

HILDEGARD TELSCHOW

Über die Bestimmung von Kreatinin im Plasma mittels der JAFFÉ-Reaktion berichtet F. LØKEN⁴. Nach Fällung der Blut- oder Serumproteine bleibt im Filtrat mehr oder weniger Pseudokreatinin, das auch die JAFFÉ-Reaktion gibt und entfernt werden muß. Dies geschieht nach einem von H. BORSOOK⁵ angegebenen, später mehrfach modifizierten Verfahren durch Adsorption von Kreatinin an Fullererde (LLOYDS-Reagens). Das Kreatinin wird dann mit alkalischer Pikratlösung eluiert und gemessen. — *Ausführung.* Zu 5 ml Serum oder Plasma mischt man 5 ml Wasser, fügt 10 ml 1 n Trichloressigsäure hinzu, schüttelt und filtriert nach 10 min (mit Uhrglas zudecken). 10 ml des Filtrates + 200 mg LLOYDS-Reagens (Fuller-Erde B.D.H. oder Hartmann-Leddon Co.) werden in Proberöhrchen (Glasstopfen) 10 min geschüttelt, dann wird 5 min zentrifugiert, die überstehende Flüssigkeit dekantiert und verworfen. Zum Rückstand gibt man 10 ml alkalisches Pikratreagens (5 Teile gesättigte, mit starker Natronlauge neutralisierte Pikrinsäurelösung, 12 Teile Wasser und 1 Teil 5,5% ige Natronlauge), schüttelt 10 min und zentrifugiert dann 5 min lang. Die überstehende Lösung wird im Beckman-Spektrophotometer bei $490 m\mu$ gegen Blindwerte abgelesen. (90 min stabil.) Die Eichkurve wird mit wäßrigen Lösungen von Kreatinin (bis 4 mg-%) gewonnen, die wie Serum oder Plasma behandelt werden. *Harn* wird durchschnittlich 1 : 100 verdünnt und wie oben verarbeitet. Bei 87 Bestimmungen (Plasma) betrug die mittlere Streuung $\pm 1,1\%$. Bei Zusatz von 1 mg-% Kreatinin zu Plasma wurden durchschnittlich $98,7 \pm 1,4\%$ wiedergefunden.

HILDEGARD TELSCHOW

¹ J. clin. Pathol. **8**, 81—84 (1955). South Warwicksh. Hosp., Warwick (England).

² PRIOR, A. P., and T. P. WHITEHEAD: Nature (London) **172**, 358 (1953); vgl. diese Z. **141**, 461 (1954).

³ GIEL, K. V., and N. A. N. RAO: Nature (London) **169**, 923 (1952); vgl. diese Z. **141**, 133, 134 (1954).

⁴ Scand. J. clin. Lab. Invest. **6**, 325—334 (1954). Sahlgrenska sjukhuset, Göteborg (Schweden), und Univ. Oslo (Norwegen).

⁵ BORSOOK, H.: J. biol. Chemistry **110**, 481 (1935); vgl. auch diese Z. **120**, 36 (1940).

Eine modifizierte Methode zur Bestimmung von Pepsinogen im Urin (Uropepsin) bringt M. B. JØRGENSEN¹, nach ANSONS Hämoglobinemethode². Hämoglobin dient als Substrat. 15 ml Harn werden dialysiert und bei 37°C (Wasserbad) mit dem Substrat genau 30 min zur Reaktion gebracht. 10 ml 0,3n Trichloressigsäure stoppen die Reaktion. Blindproben werden aus 1 ml Urin, 10 ml Trichloressigsäure und 2 ml Substrat hergestellt. Blindproben und Proben werden filtriert und der Gehalt an aromatischen Aminosäuren im Filtrat gegen 0,3n Trichloressigsäure in 10 mm-Quarz-Küvetten bei 2750 Å gemessen (Unicam). Der Gehalt an aromatischer Aminosäure, der aus dem Substrat durch 1 ml Urin abgespalten wird, wird folgendermaßen berechnet: Milligramm Tyrosin in der Probe bzw. in der Blindprobe $\times 1,33$. Standardlösungen von Tyrosin werden hergestellt. HILDEGARD TELSCHOW

Zur Fibrinbestimmung schlägt O. V. MOSTO³ eine photocolorimetrische Messung vor, die auf der Anwendung der Biuretreaktion beruht. Die Meßwerte stimmen mit den Werten aus der bisher üblichen KJELDAHL-Bestimmung gut überein. — *Ausführung.* Die Blutprobe wird wie üblich entnommen, mit 1–2 mg K-Oxalat versetzt und zentrifugiert. 1 ml des Plasmas wird mit 23 ml 0,9% iger NaCl-Lösung und 1 ml 2,5% iger CaCl₂-Lösung gemischt; das Gemisch wird 30 min im Wasserbad von 37°C gehalten. Der Niederschlag wird in ein 10 ml-Meßkölbchen übergeführt, das 8 ml der Reagenslösung nach GORNALL (s. unten) enthält. Man stellt die Lösung in ein Wasserbad von 37°C bis zur vollständigen Lösung des Fibrins (unter Umrühren). Nach ungefähr 1 Std füllt man mit physiolog. Kochsalzlösung auf 10 ml auf und mißt die Farbintensität bei 540 m μ gegen eine Blindlösung der Reagentien. — GORNALL-Reagens: 1,5 g Kupfersulfat und 6 g Kaliumnatriumtartrat werden in 500 ml Wasser gelöst. Man gibt 300 ml 2,5n NaOH-Lösung hinzu, mischt, fügt 1 g KJ zu, bringt alles zu Lösung und füllt auf 1000 ml auf. Die Lösung wird in einem alkaliresistenten Behälter aufbewahrt. IRMGARD SCHWEITZER

Zur Schnellbestimmung der Glykämie gibt E. DANNENBERG⁴ folgende einfache Methode an. Man fügt einige Milliliter Blut zu 25 mg NaF und vermeidet durch Umschütteln die Koagulation. 0,7 ml dieses Blutes oder vom Serum gibt man zu 5 ml Wasser in einen Kolben, setzt 5 ml einer 1,2% igen Pikrinsäurelösung zu, schüttelt gut um und wartet bis eine gelbbraune Farbe auftritt. Man filtriert durch ein Filter von 7–9 cm Durchmesser oder zentrifugiert. 5 ml des Filtrats versetzt man mit 0,5 ml 20% iger Natronlauge, mischt gut und stellt das Gefäß dann für 5 min in ein siedendes Wasserbad. Nach dem Abkühlen mißt man die Farbe im Photocolorimeter mit Grünfilter und entnimmt, den Wert einer mit Glucoselösung hergestellten Eichkurve. IRMGARD SCHWEITZER

Eine komplexometrische Methode zur Bestimmung von Glucose in biologischem Material, z. B. in Liqueur, Blut oder Harn, wurde von H. BULTASOVÁ und E. HORÁKOVÁ⁵ ausgearbeitet. Das Verfahren beruht auf der Reduktion alkalischer Kupfersulfatlösung und Bestimmung des ausgefällten Kupfer(I)-oxyds nach dem Auflösen in Salpetersäure durch Mikrotitration mit Komplexon III gegen Murexid als Indicator. — *Alkalische Kupfersulfatlösung.* Man löst 40,0 g wasserfreie Soda in 100 ml Wasser, fügt 7,5 g Weinsäure und 4,5 g CuSO₄ · 5H₂O zu und bringt mit

¹ Scand. J. clin. Lab. Invest. 6, 303–310 (1954). Gentofte Amtssygehus, Hellerup (Dänemark).

² ANSON, M. L.: J. gen. Physiol. 22, 79 (1939).

³ Rev. Asoc. bioquím. argent. 19, 239–241 (1954).

⁴ Clin. y Lab. 58, 446–449 (1954). Hosp. Mixto, Santiago del Estero (Argentinien).

⁵ Chem. Listy 48, 1698–1700 (1954) [Tschechisch]. Thomayer-Krankenhaus, Prag-Krč (ČSR).

Wasser auf 1 Liter. Das Reagens ist 1 Monat im Kühlschrank haltbar. — *Bestimmung im Liquor.* 0,5 ml Liquor pipettiert man in ein Zentrifugierröhrchen, fügt 3,0 ml Kupferreagens zu, beläßt 20 min im siedenden Wasserbad, kühlt ab und zentrifugiert. Die klare Flüssigkeit dekantiert man vorsichtig ab, wäscht das Sediment mit 2 ml dest. Wasser, zentrifugiert und dekantiert erneut ab. Zum Sediment gibt man 0,3 ml 10% ige Salpetersäure und taucht das Zentrifugierröhrchen bis zum Auflösen des Niederschlags (3—5 min) in heißes Wasser. Nach dem Abkühlen versetzt man mit 1,0 ml 2,5% iger Ammoniaklösung und 4,0 ml Wasser, überträgt unter Nachspülen mit 5,0 ml Wasser in den Titrationskolben, versetzt mit einer Messerspitze Murexid-NaCl-Gemisch (1 : 100) und titriert mit 0,01 ml Komplexon III-Lösung bis zum Farbumschlag von Gelb nach Violett. Die Eichkurve gewinnt man mittels Glucosestandardlösung (100 mg-%). — *Bestimmung im Blut.* In ein Zentrifugierröhrchen pipettiert man 1,4 ml dest. Wasser und 0,1 ml (Fingerbeeren-)Blut, fügt je 1,0 ml 10% ige Natriumwolframatlösung und 0,66 n Schwefelsäure zu, vermischt gründlich und zentrifugiert nach 5minütigem Stehen. 2,0 ml der überstehenden Flüssigkeit pipettiert man in ein anderes Zentrifugierröhrchen, versetzt mit 3,0 ml Kupferreagens und verfährt wie für Liquor angegeben. Die Titration erfolgt mit 0,005 m Komplexonlösung. Eine Blindbestimmung ohne Blut ist durchzuführen. — *Bestimmung im Harn.* Zu 0,5 ml Harn fügt man je 0,5 ml 10% ige Natriumwolframatlösung und 0,66 n Schwefelsäure und ergänzt mit Wasser auf 15 ml. Etwa vorhandener Eiweißniederschlag wird abfiltriert. Vom klaren Filtrat pipettiert man 0,5 ml in das Zentrifugiergläschen, fügt 5,0 ml Kupferlösung zu und beläßt 20 min im siedenden Wasserbad. Nach dem Abkühlen dekantiert man die Flüssigkeit sorgsam ab, wäscht das Sediment mit 1% iger Essigsäure, um etwa vorhandene Spuren Calciumcarbonat zu entfernen. Nach dem Zentrifugieren dekantiert man die Essigsäure ab, löst den Niederschlag in 0,3 ml 10% iger Salpetersäure und verfährt weiter wie bei Liquor angegeben.

H. FREYTAG

Das Verfahren der Glucose- und Glykogenbestimmung in Geweben nach A. KEMP und A. J. M. K. VAN HEIJNINGEN¹ läßt sich auf die Untersuchung der Haut nicht anwenden, wie W. K. BERRY und J. R. BURT² mitteilen. Die Haut enthält verhältnismäßig viele störende Stoffe, welche nicht nur vor Zusatz der Schwefelsäure tiefrote Färbungen liefern, sondern auch mit der Säure braune Färbungen geben, die die Absorption bei der zur Messung dienenden Wellenlänge von 520 m μ erniedrigen.

A. KURTENACKER

Inulin in Plasma und Urin, welche außerdem noch Dextran enthalten, kann man nach dem Verfahren von J. H. ROE, J. H. EPSTEIN und N. P. GOLDSTEIN³ einwandfrei bestimmen, wenn man nach einem Vorschlage von J. R. K. PREEDY⁴ das Dextran mit Alkohol vorher ausfällt. Zur Enteiweißung der biologischen Flüssigkeiten benutzt man, um Störungen zu vermeiden, Zinkchlorid-Natronlauge. — *Ausführung.* 1 ml Plasma oder Urin mit 15—55 mg Inulin in 100 ml (andernfalls verdünnen) versetzt man mit 7 ml Wasser, 1 ml 5% iger Zinkchloridlösung und 1 ml 5,9% iger Natronlauge (die Mischung von gleichen Vol Zinkchloridlösung und Natronlauge darf höchstens p_H 6,0 haben). Den entstehenden Niederschlag zentrifugiert man ab. 2 ml von der überstehenden Lösung vermischt man mit 8 ml 95% igem Alkohol, läßt 1 Std stehen, zentrifugiert das ausgeschiedene Dextran ab

¹ Biochemic. J. **56**, 646 (1954); vgl. diese Z. **146**, 154 (1955).² Biochemic. J. **59**, XX (1955). Chem. Defence Experim. Establishment, Porton, Wilts. (England).³ J. biol. Chemistry **178**, 839 (1949); vgl. diese Z. **135**, 388 (1952).⁴ J. biol. Chemistry **210**, 651—655 (1954). Columbia Univ. und Presbyt. Hosp., New York.

und verdampft 4 ml der klaren Lösung im Wasserbad zur Trockne. Zu dem Rückstand gibt man 3 ml einer Mischung von 2 Vol Wasser mit 1 Vol einer Lösung von 0,1% Resorcin und 0,25% Thioharnstoff in Eisessig, worin sich der Rückstand leicht auflöst, fügt weiter 7 ml Salzsäure [835 ml konz. Säure + 165 ml Wasser + 7,5 mg Eisen(III)-chlorid] hinzu, erwärmt 10 min in einem Bad von 80°C, kühlt in fließendem Wasser und mißt die Absorption bei 512 m μ . Mit Lösungen von reinem Inulin in Wasser stellt man sich die Eichgerade her. — Dextranbeimengungen bis zum 40fachen des Inulingehaltes können durch die Alkoholfällung ohne Beeinträchtigung der Inulinbestimmung ausgeschaltet werden. Kleine Dextranmengen werden schon bei der Enteiweißung mitentfernt, so daß in solchen Fällen die Alkoholbehandlung entbehrlich ist.

F. NEUMANN

Eine Methode zur Bestimmung von N-Alkyl-p-sulfamid-benzoesäuren (p-Sulfamid-benzoesäure bis N-(Di-n-propylsulfamid-benzoesäure) in Plasma und Urin beruht nach E. K. TILLSON, N. W. PUSEY und K. H. BEYER¹ auf der Möglichkeit, jede dieser Substanzen aus saurer, wäßriger Lösung durch Chloroform oder Äther auszuschütteln und daraus durch verdünnte Natronlauge zu reextrahieren. Die Extinktion der alkalischen Lösung wird im UV-Gebiet (Absorptionsmaxima in 0,1n NaOH: 225,5—242,5 m μ) mit dem Beckman-Photometer gemessen. Im Konzentrationsbereich von 3,0—22,5 μ g Säure/ml, ist das LAMBERT-BEERSche Gesetz mit einer Genauigkeit von $\pm 2\%$ erfüllt. Als Extraktionsmittel dienen Chloroform und bei den ersten drei Gliedern der Säurereihe (p-Sulfamidbenzoesäure und ihr N-Methyl- bzw. N-Äthylderivat) Äther. Bestimmungen von Plasma- und Urinlösungen, die abgewogene Mengen N-Alkylsulfamid-benzoesäuren enthalten, ergeben im Mittel 98,2% (zwischen 96,2 und 101,8% — Standardabweichung $\pm 4,1\%$) der zugesetzten Menge. 95% aller Werte liegen bei $98,2 \pm 8,2\%$. Bei Einhaltung der Versuchsbedingungen (frisch bereitete Reagentien, sulfamidfreie Urin- bzw. Plasmavergleichslösungen) gestattet die Methode, extrem niedrige Substanzmengen in den Körperflüssigkeiten von Versuchstieren gut reproduzierbar und mit großer Empfindlichkeit zu bestimmen. — *Arbeitsweise. Chloroform-Extraktion.* In einem 60 ml-Schliffkolben werden 30 ml Chloroform mit 1 ml Plasma oder verdünntem Urin und 1 ml 1n Salzsäure 15 min mechanisch geschüttelt und darauf 3—5 min zentrifugiert (3000 U/min). 20 ml der organischen Phase werden mit 5 ml 0,1n NaOH-Lösung 5 min geschüttelt und bei niedriger Umdrehungszahl mindestens 3 min zentrifugiert. Die Extinktion der wäßrigen Phase ergibt an Hand von Eichkurven den Gehalt an Sulfamid-benzoesäuren. *Äther-Extraktion.* Man versetzt 1 Vol Plasma oder Urin mit 5—35 Vol dest. Wasser, 1 Vol 1,1n NaOH-Lösung und 3 Vol Cadmiumsulfatreagens (34,67 g 3 CdSO₄ · 8 H₂O + 169,3 ml 1n H₂SO₄ in 1 l) und filtriert. 1—5 ml Filtrat werden mit 30 ml Äther und 1 ml 6n Salzsäure 15 min mechanisch geschüttelt. 20 ml der organischen Phase werden mit 5 ml 0,1n NaOH-Lösung 5 min extrahiert. Nach Absaugen der Ätherschicht wird die Extinktion der wäßrigen Phase gemessen.

H. SPECKER

Zum Nachweis von Thyroxin und verwandten Substanzen kann nach C. H. BOWDEN, N. F. MACLAGAN und J. H. WILKINSON² die Katalyse der Cer(IV)-sulfat-Arsenigsäurereaktion dienen. Die katalytische Wirkung der jodhaltigen Stoffe steht in engem Zusammenhang mit ihrer Fähigkeit, sich mit Cer(IV)-sulfat unter Freiwerden von Jod umzusetzen. (Dazu sind alle von den Verfassern untersuchten aromatischen Substanzen befähigt, die Jod in Orthostellung zu einer elektronen-

¹ J. Pharmacol. exp. Therapeut. **112**, 252—256 (1954). Merck & Co., Inc., West Point, Pa. (USA).

² Biochemic. J. **59**, 93—97 (1955). Westminster Medical School (Univ. of London), London.

abgebenden Gruppe, z. B. der OH- oder NH₂-Gruppe, enthalten.) Organische Jodverbindungen, die diese Fähigkeit nicht besitzen, haben eine geringe katalytische Wirkung. Der Nachweis der Substanzen kann in Lösung oder auf dem Papierchromatogramm erfolgen. Im ersten Fall sind bei Raumtemperatur 2,0 µg Thyroxin oder Trijodthyronin (0,4 µg Dijodtyrosin, 0,2 µg KJ) nachweisbar, bei der empfindlicheren papierchromatographischen Methode liegen die Nachweisgrenzen bei 0,1 µg Thyroxin bzw. Trijodthyronin (0,02 µg Dijodtyrosin, 0,01 µg KJ). 0,1 bis 0,4 µg Thyroxin können auf dem Papierchromatogramm halbquantitativ bestimmt werden. — *Ausführung. Wäßrige Lösung.* Man versetzt 1 ml 1% ige Natriumarsenitlösung mit 1 ml 2% iger Ce(SO₄)₂ · 4 H₂O-Lösung und gibt 1 ml der zu prüfenden Lösung (z. B. Urin) zu. Es wird die Zeit gemessen, in der die Probe im Vergleich zu einem Blindwert (jodfreies Wasser) deutlich verblaßt. — *Papierchromatographie.* Man arbeitet auf Whatman Nr. 1-Papier 16 Std aufsteigend mit einer Mischung von Butanol—Dioxan—Ammoniak¹ als Laufmittel. Zur Entwicklung dient ein Gemisch gleicher Volumina 5% iger Arsenigsäurelösung (5 g Natriumarsenit unter heftigem Rühren bei 0°C in 100 ml n Schwefelsäure gegeben) und 10% iger Cer(IV)-sulfatlösung (10 g Ce(SO₄)₂ · 4 H₂O in 100 ml n Schwefelsäure bei 0–5°C eingetragen, nach 1 Std filtriert und kühl aufbewahrt). Man durchfeuchtet ein auf einer Glasplatte glatt aufliegendes Papier gleichmäßig mit dem Lösungsgemisch, legt das gleich große Chromatogramm glatt darauf, bedeckt mit einer zweiten Glasplatte und beläßt unter leichtem Druck eine gemessene Zeit (z. B. 30 min, je nach der gewünschten Empfindlichkeit) in dieser Lage. Nach dem Trocknen in jodfreier Luft erscheinen die jodhaltigen Komponenten als weiße Flecke auf gelbem Grund. Durch Photographie der wenig beständigen Chromatogramme können haltbare Dokumente hergestellt werden. Für die halbquantitative Bestimmung durchleuchtet man die Chromatogramme mit UV-Licht und mißt die durchgelassene Lichtintensität mit Photozelle und Galvanometer.

HILDEGARD TELSCHOW

Für die gleichzeitige Bestimmung von Penicillin (I) und Penicillinsäure (II) in Gärflüssigkeiten gibt S. C. PAN² ein colorimetrisches Verfahren an. Es beruht auf folgendem Prinzip: II, die aus I durch Einwirkung von Alkali oder Penicillinase entsteht, reduziert Arsenomolybdänsäure bei Zimmertemperatur (22–28°C) in Gegenwart von Spuren von Quecksilber(II)-chlorid. Das entstandene Molybdänblau, das bei 660 mµ gemessen wird, ist der Konzentration von II proportional. I kann durch eine einzige Extraktion mit Methylisobutylketon bei einem pH-Wert von 5,5 oder darunter zu 93% extrahiert werden, wenn die wäßrige Phase zu 80% mit Ammoniumsulfat gesättigt ist. Durch Behandeln mit Alkali wird I in II übergeführt und wie angegeben bestimmt. II, die bei pH 5,5 zu 97% in der wäßrigen Phase zurückbleibt, kann zu 93% extrahiert werden, wenn der pH-Wert unter 3,0 erniedrigt wird. Spuren störender Verunreinigungen werden gesondert als Leerwert bestimmt, nachdem II durch 5 min langes Erhitzen in saurer Lösung (0,1 n H₂SO₄) auf dem Wasserbad zerstört worden ist.

H. SPERLICH

Eine Isotopenverdünnungsmethode zur Bestimmung des Gesamtpenicillins in Nährlösungen unter Verwendung von Penicillin, das mit ³⁵S markiert ist, wird von M. GORDON, A. J. VIRGONA und P. NUMEROF³ angegeben. Die Methode hat die Vorteile, daß ein Abbau des Penicillins nicht erforderlich ist und daß Penicilloinsäure

¹ GROSS, J., C. P. LEBLOND, A. E. FRANKLIN und J. H. QUASTEL: Science **111**, 605 (1950).

² Analyt. Chemistry **26**, 1438–1444 (1954). Squibb Inst. for Medical Res., New Brunswick, N. J. (USA).

³ Analyt. Chemistry **26**, 1208–1210 (1954). Squibb Inst. f. Medical Res., New Brunswick, N. J. (USA).

die Bestimmung nicht stört. Das markierte Penicillin wird durch mikrobiologische Synthese hergestellt, indem ^{35}S in Form von Na_2SO_4 in die Nährlösung eines Penicillin produzierenden Stammes von *P. chrysogenum* gegeben wird. Das gebildete Antibioticum besteht zu 96% aus Penicillin G. Zur Isolierung werden 0,5 g Benzylpenicillin als Träger zu jeder Probe zugegeben. Die Lösung wird dann mit Amylacetat extrahiert. Nach Trocknen und Eindampfen wird das Penicillin mit N-Äthylpiperidin gefällt (Ausbeute 50%) und in das Natriumsalz übergeführt. — Mit diesem Präparat geht die Analyse einer Nährlösung folgendermaßen vor sich: Zu einer 100 ml-Probe der zu untersuchenden Lösung gibt man eine bestimmte Menge (etwa 10 mg) des markierten Penicillins, bringt mit phosphoriger Säure auf pH 2,0–2,5 und schüttelt nach dem Abkühlen auf 0°C mit Amylacetat aus. Das abgetrennte Amylacetat extrahiert man mit einem wäßrigen Phosphatpuffer von pH 7, trennt ab und bringt erneut mit phosphoriger Säure auf pH 2. Diese Phase wird mit kleinen Mengen Chloroform ausgeschüttelt, die getrocknet und auf 1 ml Volumen eingedampft werden. Im Konzentrat wird mit N-Äthylpiperidin gefällt, filtriert, gewaschen, getrocknet und aus Chloroform umkristallisiert. Die Radioaktivität wird bestimmt, indem etwa 10 mg dieser Substanz in etwa 2 ml Wasser gelöst werden und hiervon kleine Proben von etwa 0,025 μl auf Glasplatten verdampft werden. Die Glasplatten mit dem Rückstand werden vor das Zählrohr gebracht. Die Anwesenheit von Penicilloinsäure ist ohne Einfluß auf die Genauigkeit der Methode, die mit 5,9% je Einzelbestimmung angegeben wird.

H.-F. KURANDT

Zur Bestimmung von Penicillin in Futterzusatzmitteln und Futtermitteln veröffentlichten R. BRUNNER und H. MARGREITER¹ eine Methode, bei der das Penicillin mit einem Gemisch aus Butylacetat und einer wäßrigen Pufferlösung von pH 2 extrahiert wird. Bei den Futterzusatzmitteln wird sowohl eine jodometrische als auch eine biologische Bestimmung empfohlen, im Fertigfutter kann dagegen nur eine biologische Bestimmung durchgeführt werden, da hier die Penicillinkonzentration zu gering ist. — *Arbeitsweise.* Zur Bestimmung des Penicillins in Futterzusatzmitteln (2–10 g/kg) werden zu 5 g der Probe in einem 200 ml-Scheidetrichter 100 ml Butylacetat und 50 ml Glycinpuffer von pH 1,8 gegeben² und geschüttelt. Man stellt dann mit 20% iger Phosphorsäure auf pH 2 ein, schüttelt 3 min und zentrifugiert. 50 ml des klaren Zentrifugats werden in einem 100 ml Scheidetrichter mit 20 ml Pufferlösung von pH 7,2 (113,4 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ und 8,9 g KH_2PO_4 werden zu 1 l gelöst) versetzt, 1 min geschüttelt und die wäßrige Phase filtriert. Die jodometrische Bestimmung wird wie früher² angegeben durchgeführt unter Berücksichtigung eines Korrekturfaktors von +5%. Zur biologischen Bestimmung werden, nachdem mit Hilfe einer Pufferlösung von pH 6,4 (29 g Natronlauge werden in 240 ml Wasser gelöst und mit ungefähr 30 ml 60% iger Orthophosphorsäure auf pH 6,4 eingestellt) auf 0,5–5 Einheiten/ml verdünnt wurde, bekannte Methoden³ angewandt. Zur Bestimmung des Penicillins in Fertigfutter (5–20 g/Tonne) werden 10 g der Probe wie oben beschrieben behandelt. Die Bestimmung wird nach dem biologischen Verfahren durchgeführt. Als Fehlergrenze wird bei Fertigfutter ± 10 –15% angegeben. Vergleichende Versuche ergaben eine gute Übereinstimmung.

DORIS HEILIGMANN

¹ Österr. Chemiker-Ztg. **56**, 36–38 (1955). Biochemie GmbH, Innsbruck/Kundl.

² BRUNNER, R., u. I. SPIELMANN: Österr. Chem.-Ztg. **52**, 1 (1951); vgl. diese Z. **135**, 377 (1952).

³ HENNEBERG, G.: Einführung in die bakteriologische Untersuchungstechnik zur Penicillintherapie. Jena, G. Fischer 1949. Food & Drug Administration, Tests and Meth. of Assays f. Antibiotics and Antibiotic containing drugs. Vol. 1, Part. 141, Section 141 1, 16. 4. 1951.

Colistin, ein in Japan entdecktes Antibioticum, kann nach T. ODA, M. KINO-SHITA, O. YAMANAKA und F. UEDA¹ papierchromatographisch in 2 bzw. 3 Komponenten zerlegt werden. Die Entwicklung auf Toye Roshi-Papier Nr. 50, das durch Behandlung mit 0,2 m Glycinpuffer auf pH 2,5 angesäuert wird, erfolgt mit Butanol, zur Sichtbarmachung wird das Chromatogramm auf eine mit *Escherichia coli* N.I.H.J. beimpfte Agarplatte gebracht. Die R_f -Werte sind für Colistin A 0,53, B 0,38 und C 0,25, während Polymixin B unter den gleichen Bedingungen R_f 0,59 zeigt. Die Trennung von Colistin A und B kann auch auf einer mit 0,05 m Glycinpuffer getränkten Silicagelsäule mittels Butanol erfolgen.

K. SÖLLNER

Die chemische Messung von Histamin in Blutplasma und Zellen wurde von O. H. LOWRY, H. T. GRAHAM, F. B. HARRIS, M. K. PRIEBAT, A. R. MARKS und R. U. BREGMAN² in Fortsetzung früherer Arbeiten³ unter Verwendung der Reaktion mit Dinitrofluorbenzol (DNFB) durchgeführt. Die Genauigkeit beträgt 25% bei Mengen von 0,01—0,02 μ g Histamin. — *Ausführung.* Als Anticoagulans dient $\frac{1}{10}$ des Volumens isotonische Kaliumoxalatlösung (1,7% $K_2C_2O_4$). 10 ml Plasma, entsprechend 8,3 ml des Originalplasmas werden mit 2 ml 30% iger Trichloressigsäure unter Schütteln versetzt. Nach 30 min wird zentrifugiert. (10 ml überstehende Flüssigkeit entspricht 7,52 ml Originalplasma.) 2 ml Vollblut werden mit 2 ml 10% iger Trichloressigsäure versetzt und zentrifugiert. (2 ml des Extraktes entsprechen 1,07 ml Blut.) Die überstehende Flüssigkeit (10 ml Plasmaextrakt oder 2 ml Blutextrakt) wird mit Natriumacetatpuffer auf pH 4 gebracht und an einer Decalsosäule (Decalso Austauscherharz [40—60 mesh] mit 3% Essigsäure gekocht, mit Wasser gewaschen und getrocknet) adsorbiert. Es wird mit 5 ml Wasser nachgewaschen. Danach wird die Säule in eine Heizkammer von 75—80° C gebracht (Abb. im Original) und mit 0,5 ml 40% iger KBr-Lösung beschickt. Das Eluat wird in einem 11 $\times$ 40 mm-Glas gesammelt, in dem sich 40 μ l 0,0008 m Natriumdiäthylthiocarbaminatlösung befinden. Jedes Eluat wird mit 0,25 ml Carbonatpuffer pH 10 und 20 μ l 2% iger DNFB-Lösung in abs. Äthanol versetzt, im Wasserbad 30 min bei 60° C erhitzt und mit 0,4 ml Methyl-n-hexylketon vermischt. Nach Schütteln wird zentrifugiert. Ein aliquoter Teil (0,30—0,35 ml) des Ketons kommt in ein 1 ml-Glas (7 $\times$ 70 mm), das 50 μ l 2 n Salzsäure enthält. Man mischt und zentrifugiert 5 min. Die Ketonschicht wird abgesaugt und verworfen und die Säureschicht in Mikroküvetten abgefüllt und bei 360 $m\mu$ abgelesen. Die Blindproben werden genauso behandelt wie die zu analysierenden Proben.

HILDEGARD TELSCHOW

Eine colorimetrische Schnellmethode zur Bestimmung von Morphin (I) in biologischem Material wird von J. M. FUJIMOTO, E. L. WAY und C. H. HINE⁴ angegeben. Verff. erreichen eine beträchtliche Zeitersparnis gegenüber anderen Verfahren durch Verzicht auf quantitative Extraktion von I und durch eine wirk-same Abtrennung störender Substanzen mittels Butanolextraktion von I aus stark alkalischer Lösung und anschließender Reinigung über Chloroform. Die colorimetrische Bestimmung erfolgt mit Silicomolybdänsäure. Die Spezifität der Bestimmung kann durch zusätzliche Messung der UV-Absorption und des Verteilungskoeffizienten gesichert werden. *Arbeitsweise.* A. *Morphinbestimmung in*

¹ J. pharmac. Soc. Japan **74**, 1243—1245 (1954). [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Yashima Chemical Co., Ltd.

² J. Pharmacol. exp. Therapeut. **112**, 116—126 (1954). Univ. School of Medicine, St. Louis, Miss. (USA).

³ GRAHAM, H. T., O. H. LOWRY and F. B. HARRIS: J. Pharmacol. exp. Therapeut. **101**, 15 (1951).

⁴ J. Lab. clin. Med. **44**, 627—635 (1954). Univ. San Francisco, Calif. (USA).

Urin. a) *Gesätmorphin.* 15 ml Urin werden mit 1,5 ml konz. Salzsäure in einem 50 ml-Zentrifugenglas 30 min im Autoklaven erhitzt (15–20 pounds). Man versetzt das abgekühlte Hydrolysat mit 10 ml 16 n Kalilauge (diese Lösung wird zweckmäßig auf 50° C temperiert, um Auskristallisation zu verhindern) und 20 ml n-Butanol (mit 7 n KOH gesättigt). Dann schüttelt man 5 min, zentrifugiert 1 min bei 2000 U/min und gibt 15 ml der Butanolschicht in ein mit 22 ml n Schwefelsäure beschicktes Zentrifugenglas. Man schüttelt 3 min und zentrifugiert, saugt die Butanolschicht ab und gibt 20 ml der sauren Phase in ein anderes Zentrifugenglas, das 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung enthält. Dann setzt man konz. Kalilauge bis zur bleibenden Rotfärbung hinzu (etwa 1,2 ml), versetzt mit 1 g Natriumhydrogencarbonat und schüttelt bis zur Auflösung. Nach Zusatz von 21 ml Chloroform schüttelt man 5 min, zentrifugiert und saugt die wäßrige Schicht ab. 20 ml der Chloroformphase werden in einem Zentrifugenglas mit 7 ml Phosphatpuffer p_H 5,8 geschüttelt (54 g $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ + 15 g $Na_2HPO_4 \cdot H_2O$ /Liter). Nach dem Zentrifugieren versetzt man 5 ml der morphinhaltigen Pufferlösung mit 2 ml Silicomolybdänsäure-Reagens¹ und 2 ml konz. Ammoniaklösung, mischt sofort (um Niederschlagsbildung zu vermeiden) und füllt mit dest. Wasser auf 10 ml auf. Nach 15 min mißt man die Extinktion der Farblösung bei 675 $m\mu$ gegen Wasser. Nach Abzug einer Korrektur für den Blindwert entnimmt man den Gehalt an I einer Eichkurve, die mit Hilfe von Standardlösungen, enthaltend 4–20 μg I/ml, aufgestellt ist. — b) *Freies Morphin.* Man verfährt wie angegeben unter Weglassen der Hydrolyse. Die Differenz beider Bestimmungen entspricht dem gebundenen Morphin. — B. *Extraktion von Leber.* 30 g (oder mehr) Leber werden mit der gleichen Menge Wasser homogenisiert. Je 10 g Homogenisat werden in 4 Zentrifugengläsern mit je 2 ml 40% iger Trichloressigsäure versetzt, durchgemischt und nach Zusatz von je 1,5 ml konz. Salzsäure wie oben beschrieben autoklaviert. Man verfährt weiter wie oben und vereinigt je 15 ml der Butanolschichten in einem größeren Zentrifugenglas, das 22 ml 1 n Schwefelsäure enthält. Nach dem Umschütteln und Zentrifugieren werden je 15 ml der sauren Phase entnommen und mit 16 n KOH-Lösung neutralisiert. Die weitere Bestimmung erfolgt wie bei Urin. — *Identifizierung von Morphin.* 1.) Von der vorstehend beschriebenen Extraktionsprozedur werden 3 zusätzliche Parallelansätze durchgeführt, bei denen die Chloroformphase jeweils mit 7 ml Phosphatpufferlösung vom p_H 6,5 (34 g $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$, 67 g $Na_2HPO_4 \cdot 7 H_2O$ /Liter) und vom p_H 7,6 (7 g $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$, 120 g $Na_2HPO_4 \cdot 7 H_2O$ /Liter) sowie mit 7 ml 0,5 n Schwefelsäure geschüttelt wird. Unter der Voraussetzung, daß I im letzteren Fall vollständig extrahiert wird, werden nach Untersuchungen der Verff. bei p_H 7,6 29–35%, bei p_H 6,5 74–82% und bei p_H 5,8 91–95% I der Chloroformphase entzogen. Diese Verteilungswerte sind für I spezifisch. 2.) 3 ml des Phosphatpufferextrakts (p_H 5,8) werden gegen die reine Pufferlösung im UV-Spektrophotometer von 310–230 $m\mu$ in 5 $m\mu$ Intervallen gemessen. Nach Zusatz von 0,5 ml 50% iger Kalilauge zu jeder Küvette wird die Messung wiederholt (Verdünnungsfaktor 1,17). Die Differenzkurve von I hat zwei Maxima bei 255 und 300 $m\mu$ und ein Minimum bei 280 $m\mu$. — Der maximale Fehler der Methode beträgt weniger als $\pm 10\%$ bei Konzentrationen über 6 μg I/ml. — Substanzen wie N-Allylmorphin, Dromoran, Dilauidid, Metopon, Normorphin, p-Aminophenol werden bei diesem Verfahren mitextrahiert und reagieren ebenfalls mit Silicomolybdänsäure. Sie können jedoch auf die beschriebene Weise von I unterschieden werden.

H. SPERLICH

¹ SNELL, F. D., und C. T. SNELL: Colorimetric methods of analysis Bd. II, 2. Aufl. New York 1937.